

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

STRUCTURE DU MALÉATE ACIDE DE POTASSIUM

Étude par effet Raman

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences-Physiques

par

Jacques MAILLOLS

Pharmacien - Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

soutenue le 4 Mai 1968 devant la Commission d'Examen.

JURY :

M. R. LAFONT,
Mlle G. CAUQUIL,
M. J. FALGUEIRETTES,
Mlle M.-L. JOSIEN, Professeur à la
Faculté des Sciences de Paris.

Président

Assesseurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551917_0007

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER
FACULTÉ DES SCIENCES

STRUCTURE DU MALÉATE ACIDE DE POTASSIUM

Étude par effet Raman

THÈSE

présentée à la Faculté des Sciences de Montpellier
pour obtenir le grade de Docteur ès-Sciences-Physiques

par

Jacques MAILLOLS

Pharmacien - Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

soutenue le 4 Mai 1968 devant la Commission d'Examen.

JURY :

M. R. LAFONT,

Président

Mlle G. CAUQUIL,

M. J. FALGUEIRETTES,

Mlle M.-L. JOSIEN, Professeur à la
Faculté des Sciences de Paris.

} Assesseurs

UNIVERSITE
de
MONTPELLIER

FACULTE des SCIENCES

LISTE des PROFESSEURS

DOYEN : A. CASADEVALL

Assesseurs : Ch. SAUVAGE
P. DUMONTET

Doyen honoraire : P. MATHIAS

Professeurs honoraires :

R. JACQUES	J. SOULA
M. CASTERAS	G. DENIZOT
E. CARRIERE	J. GRANIER
E. TURRIERE	Ch. BOUHET

Professeurs titulaires :

M. M. MOUSSERON		Chimie Organique
M. L. EMBERGER		Botanique
M. J.P. ROIG		Physique
M. P. CHATELAIN		Minéralogie et Cristallographie
Mlle O. TUZET		Zoologie
Mlle G. CAUQUIL		Chimie Organique
M. G. COUCHET		Mécanique Supérieure
M. J. SALVINIEN		Chimie Physique
Mlle AM. VERGNOUX		Physique
M. J. AVIAS		Géologie
M. P. VIELES		Chimie
M. RABINOVITCH		Physique (C.S.U. P.)
M. E. KAHANE		Chimie Biologique
M. J.J. MOREAU		Mécanique Rationnelle
M. B. CHARLES		Mathématiques Pures

M. J. MOTTE Biologie Végétale
 M. R. JOUTY Physique
 M. P. DUMONTET Physique
 M. R. LEGENDRE Zoologie
 M. I. ASSENMACHER Physiologie Animale
 M. A. CASADEVALL Chimie Organique
 M. B. PISTOULET Physique
 M. Ch. ROUMIEU Analyse Supérieure
 M. J. ROBIN Physique
 M. A. POTIER Chimie Minérale
 M. R. LAFONT Physique
 M. R. JACQUIER Chimie
 M. J. FALGUEIRETTES Minéralogie
 M. J. REGNIER Chimie
 Mme J. CHARLES Mathématiques
 M. P. CAILLON Physique
 M. J. ROUZAUD Chimie
 M. Ch. SAUVAGE Botanique
 M. H. CHRISTOL Chimie (E.N.S.I.)
 Mme G. VERNET Biologie Animale
 M. L. CECCHI Physique
 M. H. ANDRILLAT Astronomie
 M. M. SAVELLI Physique

Professeurs sans chaire :

Mme M.L. de POUCQUES Botanique (C.S.U. P.)
 M. P. MURAOUR Géophysique appliquée
 Mme M. LAFON Mathématiques
 M. M. MATTAUER Géologie
 M. G. TOURNE Chimie
 M. L. EUZET Zoologie (C.S.U. P.)
 M. P. DEMANGEON Géologie
 M. A. BONNET Botanique
 M. C. DELOUPY Physique
 Mme S. ROBIN Physique

M.	L. GRAMBAST	 Botanique
M.	J.P. LAFON	 Mathématiques
Mme	Ch. DUBOUL-RAZAVET	 Géologie (C.S.U. P.)
M.	E. GROUBERT	 Physique
Mme	H. GUASTALLA	 Biologie Physico-chimique
M.	G. LAMATY	 Chimie
M.	F. PROUST	 Géologie
Mlle	A. BAILLETTE	 Mathématiques (C.S.U. P.)

Maîtres de Conférences :

M.	R. GAUFRES	 Chimie
M.	A. BASSOMPIERRE	 Physique
M.	R. MARTY	 Psycho-Physiologie
M.	M. MAURIN	 Chimie
M.	J.J. SOULIER	 Chimie (C.S.U. P.)
M.	J. PARIS	 Zoologie
M.	P. MOLINO	 Mathématiques
M.	N. ROBY	 Mathématiques (C.S.U. P.)
Mme	PARIS-PIREYRE	 Physiologie Végétale
M.	G. BOUGNOT	 Physique
M.	Y. GUITTON	 Physiologie Végétale (C.S.U. P.)
M.	F. BOMBRE	 Physique (C.S.U. P.)
M.	C. PUISSEGUR	 Biologie Animale (C.S.U. P.)
M.	P. VIALLET	 Chimie (C.S.U. P.)
M.	L. THALER	 Géologie
M.	J. LEGRAND	 Physiologie Animale
M.	SABATIER	 Mathématiques
M.	M. ROUZEYRE	 Physique

Chargés d'Enseignement :

M.	M. LEFRANC	 Mathématiques
M.	A. STURER	 Mathématiques
M.	Ch. CASTAING	 Mathématiques (C.S.U. P.)
M.	Ch. BARBANCE	 Mathématiques (C.S.U. P.)

Secrétaire Principal :

E. SIAU.

A TOUS LES MIENS

A MES MAÎTRES,

MONSIEUR LE PROFESSEUR MARIGNAN

*Professeur de Physique
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier*

MADemoiselle LE PROFESSEUR BARDET

*Professeur de Physique Industrielle Pharmaceutique
à la Faculté de Pharmacie de Montpellier*

Hommage de respectueuse gratitude.

AVANT - P R O P O S

Ce travail a été réalisé dans les laboratoires de Physique de la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

Ces recherches ont été effectuées sous la direction de Monsieur le Professeur MARIGNAN. Si sa haute culture scientifique et ses conseils judicieux m'ont été très précieux, je dois beaucoup à la sollicitude qu'il m'a toujours témoignée. Je le prie de trouver ici l'assurance de mon complet dévouement et de mon très respectueux attachement.

Mademoiselle le Professeur BARDET n'a cessé de me guider depuis le début de mes recherches. C'est grâce à sa connaissance approfondie des sciences physiques et à son aide la plus entière que j'ai pu mener cette thèse à son terme. Qu'elle veuille bien accepter ce travail comme un témoignage sincère de reconnaissance.

Dès mon entrée au Centre National de la Recherche Scientifique, Mademoiselle le Professeur JOSIEN m'a fait le très grand honneur d'accepter de me parrainer et de me faire bénéficier ainsi de sa haute autorité scientifique. L'intérêt constant qu'elle a porté à mes recherches et les discussions qui en ont découlé m'ont apporté une aide très précieuse. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude et mon très profond respect.

Monsieur le Professeur LAFONT m'a toujours accordé son aide efficace et, après avoir analysé et discuté ce travail, m'a fait l'honneur de l'agréer et de présider mon jury de thèse. Je le remercie tout particulièrement pour son accueil toujours chaleureux et sa sollicitude jamais démentie à mon égard. Je me permets de l'assurer de ma très respectueuse reconnaissance.

Que Mademoiselle le Professeur CAUQUIL, qui a accepté de juger ce travail, et Monsieur le Professeur FALGUEIRETTES, qui m'a donné accès aux ressources de son laboratoire, me permettent de les remercier respectueusement.

Monsieur NOVAK, Directeur de Recherches au C. N. R. S., m'a fait bénéficier de sa grande expérience dans le domaine de la spectroscopie moléculaire. Ses conseils éclairés m'ont été d'un très grand secours. Je lui exprime mes remerciements les plus vifs.

Je tiens aussi à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique qui m'a accepté comme stagiaire, puis comme Attaché de Recherches.

Ma reconnaissance va enfin à tous mes amis du laboratoire et de la Faculté des Sciences pour l'aide qu'ils m'ont apportée au cours de ce travail.

STRUCTURE DU MALEATE ACIDE DE POTASSIUM

Etude par effet RAMAN

INTRODUCTION

Dans la série des diacides aliphatiques, l'acide maléique et son sel acide de potassium tout particulièrement présentent un grand intérêt en raison de l'aptitude des deux groupements carboxyliques de ces molécules à former des liaisons hydrogène intramoléculaires qui confèrent à ces composés une structure pseudocyclique.

Le maléate acide de potassium occupe une place tout à fait exceptionnelle et nous n'en voulons pour preuve que le grand intérêt que lui ont porté de nombreux auteurs et les différents travaux qui en ont découlé.

La spectrométrie d'absorption a permis à DUVAL, LECOMTE et DELAY ⁽¹⁾ d'étudier les fumarates et maléates et de rechercher parallèlement les modes de vibration de ces composés. CARDWELL, DUNITZ et ORGEL ⁽²⁾ d'une part, HADZI et NOVAK ⁽³⁾ d'autre part, ont employé cette même technique et soulevé le problème de la présence dans le maléate acide de potassium d'une liaison hydrogène intramoléculaire très forte et particulière.

Le type de cette liaison a été approfondi en 1958 par l'étude faite par PETERSON et LEVY (⁴). Ces auteurs, par diffraction par neutrons, ont trouvé un potentiel minimum unique, significatif de l'existence d'un atome d'hydrogène centré, tout au moins statistiquement, dans la liaison O - H - O.

Ces résultats ont été confirmés par DARLOW et COCHRAN (⁵)(⁶) qui, en étudiant ce sel par spectrographie X, ont montré que la carte de densité électronique de l'hydrogène serait, semble-t-il, compatible avec l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire symétrique.

STRUCTURE DU MALEATE ACIDE DE POTASSIUM PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

En vue de déterminer tout d'abord la symétrie du groupement maléate acide en solution et d'entreprendre ensuite l'étude approfondie du monocristal, il nous a paru intéressant de rappeler ici brièvement et d'analyser les différents travaux qui ont été effectués au moyen de la spectrographie X, cette connaissance de la structure cristalline étant d'ailleurs indispensable pour atteindre le but proposé.

CARDWELL, DUNITZ et ORGEL (²) ont pensé que le maléate acide de potassium cristallisait dans le système orthorhombique et ont donné comme dimensions de la maille les valeurs suivantes :

$$a = 4,54 \text{ \AA}$$

$$b = 7,78 \text{ \AA}$$

$$c = 15,95 \text{ \AA}$$

D'après ces auteurs, le groupe spatial était soit $C_{2v}^5(Pbc_1^2)$ soit $D_{2h}^{11}(Pbcm)$ avec 4 molécules par maille.

DARLOW et COCHRAN (⁵) ont repris cette étude en effectuant un raffinement tridimensionnel de la structure. Ils ont attribué à ce composé le groupe spatial Pbcm avec 4 molécules par maille pour laquelle ils ont donné les dimensions suivantes :

$$a = 4,578 \pm 0,002 \quad b = 7,791 \pm 0,004 \quad c = 15,953 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

La structure comprend des couches alternées de cations K^+ et d'anions maléate acide, chaque cation étant octocoordiné aux oxygènes des anions.

Ces auteurs ont retenu l'hypothèse d'un ion maléate acide plan, mais ceci en première approximation. Ils ont fait, en effet, quelques réserves à ce sujet et ont pensé qu'il n'était pas exclu que, dans le cristal, l'ion maléate acide ne soit pas légèrement gauche.

Nous conformant donc à l'approximation faite par DARLOW et COCHRAN, nous représentons dans la figure 1 le plan de l'ion. Les deux moitiés de l'ion sont images l'une de l'autre par rapport au miroir plan perpendiculaire à l'ion. La trace de ce miroir plan est la droite reliant le proton acide au milieu de la double liaison $C = C$. La présence d'un miroir plan ne prouve pas que la liaison hydrogène est symétrique. Cet aspect symétrique peut être uniquement statistique. Les anions sont orientés de telle sorte que nous trouvons des couches d'oxygène de chaque côté des couches de potassium.

Les figures 2 et 3 représentent les projections de la structure perpendiculairement à l'axe c et à l'axe a . Les points représentent les atomes de potassium. Dans la figure 2, les ions maléate acide en trait plein (HM^-) sont ceux situés au-dessus du plan des potassium, ceux en pointillés en-dessous. Les flèches indiquent les atomes O_1 et O_1' .

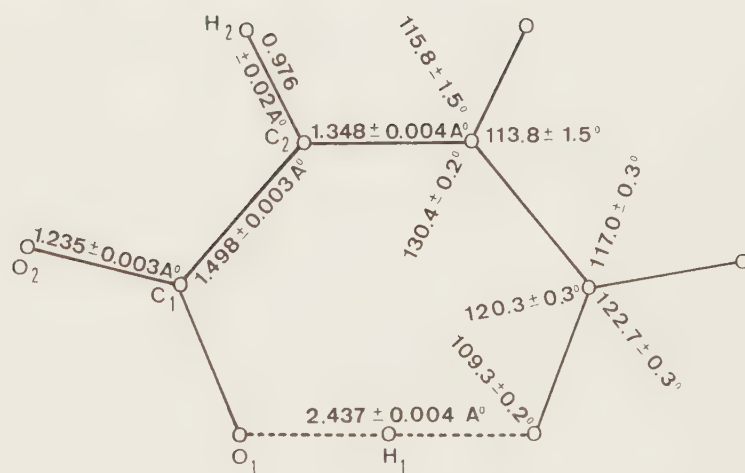


Fig. 1 — Distances interatomiques et angles de valence de l'ion maléate acide.

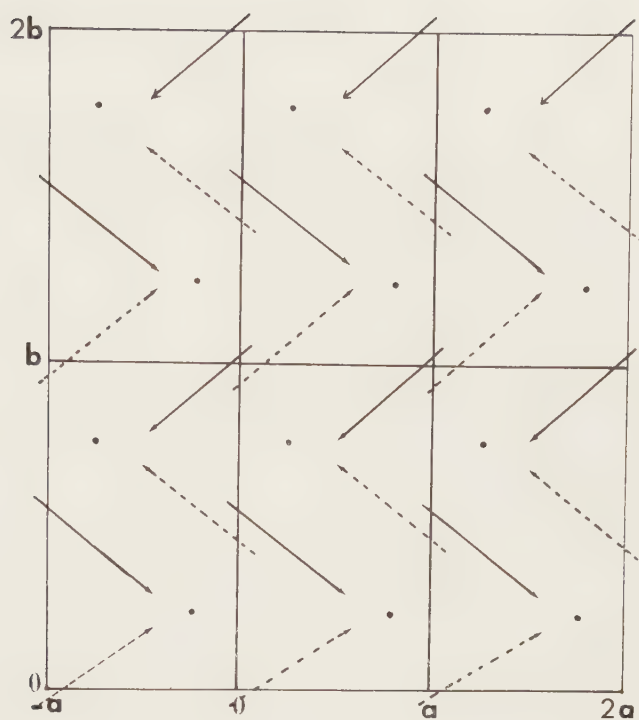


Fig. 2 — Projection sur le plan ab
de la structure du maléate acide de potassium cristallisé.

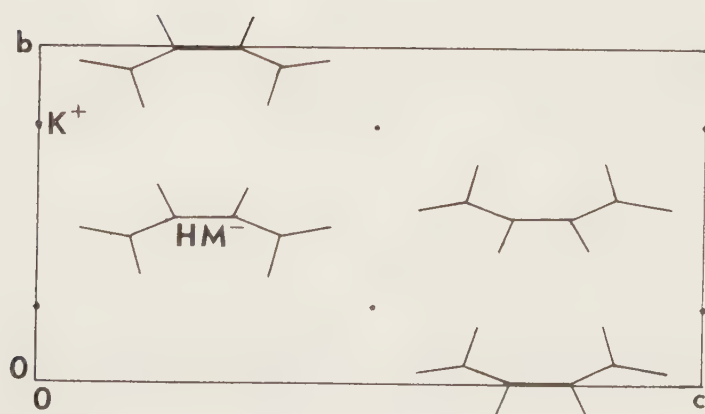


Fig. 3 — Projection sur le plan bc
de la structure du maléate acide de potassium cristallisé.

BUT DE NOTRE TRAVAIL

Compte tenu des renseignements fournis par l'étude par les rayons X, nous avons alors pensé que nous pouvions, au moyen de la spectrographie RAMAN, apporter des renseignements complémentaires sur la structure du maléate acide de potassium. A cette fin, un travail d'ensemble a été envisagé afin de déterminer d'une part, la symétrie de l'ion libre, d'autre part, l'influence de l'édifice cristallin sur cette symétrie, enfin, l'importance de la liaison hydrogène intramoléculaire dont le type est si particulier dans le cas du maléate acide de potassium.

C'est pourquoi notre travail comporte :

1°/ RAPPEL THEORIQUE ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2°/ ETUDE DE L'ION MALEATE ACIDE EN SOLUTION

Détermination et étude, avec et sans dépolarisation, des raies RAMAN du maléate acide de potassium en solution aqueuse saturée.

Nos résultats nous permettront de conclure sur la symétrie de l'ion maléate acide libre et de proposer l'attribution d'un mode de vibration défini à chacune des principales fréquences observées. Nous aurons ainsi les vibrations fondamentales de l'ion libre.

3°/ ETUDE DU MALEATE ACIDE DE POTASSIUM CRISTALLISE

Détermination et étude de la dépolarisation des raies RAMAN sur un monocristal de maléate acide de potassium en lumière naturelle d'une part, et en lumière polarisée d'autre part. Nous concluerons sur la symétrie de l'ion maléate cristallisé et nous complèterons ce

travail sur les vibrations internes du cristal par une analyse particulière des fréquences intéressées par la liaison hydrogène.

Enfin, l'étude des vibrations externes apportera des renseignements sur les librations et vibrations des centres de gravité.

PREMIERE PARTIE

RAPPELS THEORIQUES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Si nous éclairons par une radiation monochromatique λ un corps pur, homogène et transparent, l'analyse, à l'aide d'un spectrographe, de la lumière diffusée perpendiculairement au faisceau incident fait apparaître simultanément plusieurs phénomènes :

- La réémission de la radiation excitatrice de fréquence ν : c'est la diffusion RAYLEIGH. Ceci en première approximation, car, en réalité, dans les milieux condensés, se superpose au phénomène de diffusion RAYLEIGH un phénomène de diffusion avec changement de fréquence ou diffusion BRILLOUIN. Ainsi, le spectre diffusé comporte, en plus de la radiation incidente, un ou plusieurs doublets dont les composantes sont placées de part et d'autre de la fréquence incidente.

- Des radiations nouvelles d'intensité plus faible et de fréquence $\nu \pm \nu_i$: c'est l'effet RAMAN. Le spectre de ces radiations secondaires comprend deux séries de raies, STOKES (négatives) et anti-STOKES (positives) disposées symétriquement de part et d'autre de la raie excitatrice.

Les raies RAMAN négatives sont toujours plus intenses que les raies positives correspondantes, dont on n'observe en général qu'un petit nombre et la théorie quantique rend d'ailleurs compte de l'inégalité des intensités.

Les nombres d'onde, tout à fait indépendants de la valeur de la longueur d'onde excitatrice, les intensités relatives et l'état de polarisation des raies RAMAN sont caractéristiques de la nature des molécules diffusantes. Aussi, la spectrographie RAMAN constitue une méthode d'investigation très précieuse pour l'étude des structures moléculaires.

Pour des molécules petites ou pour celles possédant un degré de symétrie élevé, la spectrographie RAMAN complète sans aucun doute les déterminations de structure fine établie par spectrographie X. En effet, les règles de sélection comparées aux données spectrales observées nous permettent de faire l'attribution des raies RAMAN à des modes de vibration fondamentaux de la molécule, à des harmoniques ou à des fréquences de combinaison.

Dans le cas de molécules importantes et compliquées où toute analyse structurale complète s'avère impossible, l'étude par effet RAMAN apporte des renseignements sur la formule de constitution des molécules (types de liaison intra-moléculaire, présence de tel ou tel groupement fonctionnel).

A - RAPPELS THEORIQUES -

La diffusion de la lumière par les atomes et les molécules d'un corps pur est due aux déplacements électroniques qu'a provoqués le vecteur électrique de la radiation incidente, la fréquence très élevée des vibrations lumineuses demeurant sans action sur les noyaux positifs trop inertes. Ces déplacements électroniques sont intimement liés à la polarisabilité des atomes ou des molécules qui est essentiellement une propriété de leur état fondamental.

Deux théories principales permettent d'explicitier ces phénomènes. Elles se complètent mutuellement et nous les rappellerons brièvement.

I - THEORIE QUANTIQUE -

Comme tout phénomène d'interaction entre la matière et le rayonnement, l'effet RAMAN est justifiable de la mécanique quantique.

En absorbant la radiation incidente, les molécules diffusantes atteignent un niveau supérieur.

- Si elles reviennent à leur état initial, elles émettent un rayonnement de même fréquence que la radiation excitatrice : c'est la diffusion RAYLEIGH.

- Si, après excitation, les molécules ne reprennent pas leur état initial mais reviennent à des niveaux d'énergie inférieur ou supérieur à ce dernier, alors se produit la diffusion RAMAN.

Supposons qu'une molécule se trouve initialement à son état énergétique le plus bas E_a , à température ordinaire. Après excitation par le rayonnement incident monochromatique de fréquence ν , le niveau d'énergie de la molécule devient $E_a + h\nu$. Elle émet un rayonnement de fréquence RAMAN ν_R en perdant l'énergie $h\nu_R$ et en atteignant le niveau E_b supérieur à E_a .

La conservation de l'énergie permet d'écrire :

$$\begin{aligned} E_a + h\nu - h\nu_R &= E_b \\ E_b - E_a &= h\nu_{ba} = h(\nu - \nu_R) \end{aligned}$$

La raie spectrale de fréquence ν_R est une raie STOKES

$$\nu_R = \nu - \nu_{ba}$$

Supposons au contraire que la molécule se trouvant initialement dans l'état E_b atteigne le niveau E_a inférieur à E_b .

Nous avons dans ce cas :

$$\begin{aligned} E_b + h\nu - h\nu_R &= E_a \\ E_b - E_a &= h(\nu_R - \nu) = h\nu_{ba} \end{aligned}$$

La fréquence RAMAN observée ν_R est donc ici celle d'une raie anti-STOKES :

$$\nu_R = \nu + \nu_{ba}$$

Cependant, le nombre des molécules se trouvant initialement à l'état excité est en général très faible, ce qui explique que l'intensité des raies positives soit nettement inférieure à celle des raies négatives. Seule la théorie quantique permet d'obtenir le rapport entre les intensités des raies positives et négatives. Ce rapport est donné par une loi statistique générale de BOLTZMANN :

$$\frac{I^+}{I^-} = \exp\left(-\frac{E_b - E_a}{kT}\right)$$

II - THEORIE CLASSIQUE -

Pour les molécules polyatomiques, J. CABANNES (⁷) et J.P. MATHIEU (⁸) ont développé une théorie de l'effet RAMAN basée sur la notion de molécules anisotropes (modèle moléculaire de LORENTZ LANGEVIN conçu par analogie avec les propriétés optiques des cristaux).

L'effet RAMAN est dû à l'interaction des ondes électromagnétiques avec les vibrations des molécules ou les ondes d'agitation thermique. La lumière diffusée par une molécule est caractérisée par le moment électrique $\vec{M}$ induit dans cette dernière par le champ électrique $\vec{E}$ de l'onde incidente, $\vec{M}$ et $\vec{E}$ sont reliés par une relation vectorielle, linéaire et homogène :

$$\vec{M} = (a)\vec{E}$$

On définit ainsi le tenseur de polarisabilité (a) de la molécule.

D'autre part, si $\vec{E}_0$ est l'amplitude du champ électrique et ν la fréquence de la radiation excitatrice,

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos 2 \pi \nu t$$

Soient E_x, E_y, E_z et M_x, M_y, M_z les composantes respectives du champ électrique E et du moment induit M dans un système de coordonnées cartésiennes nous avons :

$$M_x = a_{xx}E_x + a_{xy}E_y + a_{xz}E_z$$

$$M_y = a_{yx}E_x + a_{yy}E_y + a_{yz}E_z$$

$$M_z = a_{zx}E_x + a_{zy}E_y + a_{zz}E_z$$

Si la molécule n'est pas douée de pouvoir rotatoire, on peut représenter, avec une bonne approximation, la polarisabilité de la molécule par un tenseur symétrique :

$$a_{ij} = a_{ji}$$

A ce tenseur est associé l'ellipsoïde de polarisabilité :

$$a_{xx}x^2 + a_{yy}y^2 + a_{zz}z^2 + 2 a_{xy}xy + 2 a_{yz}yz + 2 a_{xz}xz = 1$$

Désignons par $\vec{E}_u, \vec{E}_v, \vec{E}_w$, les composantes du champ électrique $\vec{E}$ et par $\vec{M}_u, \vec{M}_v, \vec{M}_w$, les composantes du moment induit $\vec{M}$ rapportées aux axes principaux de polarisabilité de la molécule Ou, Ov, Ow .

On peut écrire :

$$\begin{aligned}\vec{M}_u &= \alpha \vec{E}_u \\ \vec{M}_v &= \beta \vec{E}_v \\ \vec{M}_w &= \gamma \vec{E}_w\end{aligned}$$

où α , β et γ sont les polarisabilités principales de la molécule. L'équation de l'ellipsoïde de polarisabilité prend la forme simplifiée :

$$\alpha u^2 + \beta v^2 + \gamma w^2 = 1$$

Quand, au cours d'une oscillation fondamentale, la molécule change d'orientation ou se déforme, l'ellipsoïde de polarisabilité se modifie périodiquement.

Parmi les $3N$ degrés de liberté des N noyaux d'une molécule, 6 correspondent aux mouvements d'ensemble de la molécule (translation et rotation). Il reste donc $3N - 6$ oscillations fondamentales. Ce nombre est un maximum, la symétrie de la molécule agissant dans le sens d'une diminution plus ou moins importante.

Chacune de ces oscillations fondamentales est caractérisée par une coordonnée normale.

$$q_i = Q_i \cos 2\pi \nu_i t$$

ν_i étant la fréquence de l'oscillation décrite et Q_i son amplitude.

La polarisabilité (a) dépend des distances inter-atomiques et est donc fonction des Q_i et la modification du tenseur de polarisabilité peut s'écrire :

$$(a) = (a)_0 + \left(\frac{\partial (a)}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i$$

On définit ainsi un nouveau tenseur : $\partial a / \partial Q_i$ dit "tenseur dérivé" caractéristique de l'altération que l'oscillation fondamentale fait subir à la polarisabilité de la molécule.

$$\begin{aligned} \vec{M} (a) \vec{E} &= (a)_0 \vec{E} + \left(\frac{\partial (a)}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \vec{E} \\ \vec{M} &= (a)_0 \vec{E}_0 \cos 2 \pi \nu t + \left(\frac{\partial (a)}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \cos 2 \pi \nu_1 t \vec{E}_0 \cos 2 \pi \nu t \\ \vec{M} &= (a)_0 \vec{E}_0 \cos 2 \pi \nu t + \left(\frac{\partial (a)}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \frac{\vec{E}_0}{2} \cos 2 \pi (\nu + \nu_1) t \\ &\quad + \left(\frac{\partial (a)}{\partial Q_i} \right)_0 Q_i \frac{\vec{E}_0}{2} \cos 2 \pi (\nu - \nu_1) t \end{aligned}$$

Le moment électrique induit $\vec{M}$ et par conséquent la lumière diffusée se composent d'un terme de fréquence ν (diffusion RAYLEIGH) et de termes de fréquence $\nu \pm \nu_1$ (diffusion RAMAN).

B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES -

L'effet RAMAN est un phénomène de diffusion secondaire, faible en valeur absolue. Pour cette raison, son étude exige presque obligatoirement de faire appel aux ressources de la technique photographique et les temps de pose s'étendent de quelques fractions d'heure dans les cas les plus favorables (liquides et solutions) à quelques centaines d'heures (cristaux). En conséquence, on a toujours intérêt à augmenter le plus possible la brillance de la source excitatrice, la luminosité du spectrographe et la sensibilité des plaques photographiques.

I - SOURCES DE LUMIERE - FILTRES -

Ne disposant pas d'une source Laser, nous avons utilisé dans les différents montages des lampes à vapeur de mercure de deux types.

L'étude par effet RAMAN nécessite une excitation par une radiation monochromatique et, parmi les raies les plus intenses du spectre d'émission de la vapeur de mercure, nous avons choisi comme excitatrice la radiation indigo $\lambda = 4358 \text{ \AA}$. L'utilisation des filtres sur le trajet du faisceau primaire s'avère indispensable pour isoler cette radiation et le choix du filtre est guidé par les critères suivants :

- une bande passante la plus étroite possible,
- un coefficient de transmission le plus élevé et sa non-altération par le rayonnement incident.

Enfin, le filtre utilisé doit permettre l'élimination du fond continu de la source dans la région des raies RAMAN. Le fond continu observé sur la plaque provient en effet de la lumière diffusée, sans changement de longueur d'onde, par les impuretés du corps étudié, liquide ou cristal ; il est également dû à l'enveloppe de quartz de la source, incandescente à haute température.

Nous avons utilisé, selon le cas, soit des filtres interférentiels, soit un filtre liquide (Rhodamine 5 G : 10 mg ; Nitrobenzène : 4 cc ; Alcool à 95° : qsp 100 cc) sous 1 cm d'épaisseur.

La lampe à vapeur de mercure utilisée est soit hélicoïdale du type TORONTO, soit constituée par un arc GALLOIS type HBB.

- Lampe hélicoïdale -

C'est une lampe QUARZLAMPEN R.Q. 1500 watts du type TORONTO. Elle est constituée par un tube de quartz à 4 spires hélicoïdales enroulées autour d'un cylindre de verre la traversant de part en part et permettant l'introduction des échantillons à étudier. Le tube lumineux lui-même et les pôles ont chacun un refroidissement individuel par circulation d'eau. Ce refroidissement atténue fortement le fond continu de la source et nous avons étudié et réalisé un dispositif de sécurité pour chacun des deux circuits (basculateurs avec contact à mercure assurant ou interrompant l'alimentation) afin de préserver la lampe en cas d'incident (fonctionnement anormal, fuite ou panne d'eau, ...).

Le fonctionnement de la lampe est assuré grâce à une alimentation avec redresseur nécessitant une tension d'entrée de 380 volts triphasée et fournissant aux bornes du tube une tension continue bien stabilisée, réglable entre 10 et 20 ampères.

L'amorçage du brûleur est assuré par une haute tension de l'ordre de 10 000 volts.

- Arc GALLOIS type HBB -

Sa brillance doit être aussi élevée que possible, ce qui implique une puissance maxima débitée dans le tube. Pratiquement, dans les arcs utilisés, l'intensité électrique est constante et dépend des conditions de fabrication, notamment de la pression à froid. D'autre part, tant que le voltage aux bornes de l'arc est peu élevé, les raies ont une intensité assez faible mais sont relativement fines tandis qu'une augmentation de tension entraîne un accroissement du fond continu et de la largeur des raies. En modifiant les conditions normales de fonctionnement par une ventilation forcée, nous avons pu obtenir un régime (45 volts/4,5 ampères) qui atténue grandement le fond continu.

II - SPECTROGRAPHE -

Le même modèle équipe les différents montages utilisés. Il s'agit d'un Spectrographe HUET type BII, réalisé par la Société Générale d'Optique.

L'objectif L du collimateur a une distance focale de 68 cm et un diamètre de 9 cm. On choisit la focale du collimateur assez grande pour éliminer les erreurs dues à une trop grande convergence sur l'axe.

L'objectif de chambre L' ayant une focale de 47 cm et un diamètre de 10 cm, le spectrographe est ouvert $f/4,7$. L'appareil est très lumineux. Le système dispersif est constitué par deux prismes en flint d'une hauteur de 8 cm, d'une longueur d'arête de 16 cm et d'angle égal à 60° .

La dispersion varie suivant le domaine spectral :

- 13 Å/mm vers 4100 Å
- 18 Å/mm vers 4358 Å
- 25 Å/mm vers 4700 Å

L'objectif de chambre donne pour chaque longueur d'onde un foyer image particulier. Ces foyers images définissent une surface focale qui n'est pas parfaitement plane. Aussi avons-nous été amenés à régler la position du châssis porte-plaque de façon que le plan de la plaque photographique soit tangent à la partie de la surface focale qui correspond à la région du spectre qui nous intéresse (entre 4358 et 4700 Å environ). Ce réglage se fait par translation du châssis dans une direction perpendiculaire au plan de l'objectif de chambre et par rotation autour d'un axe vertical.

Avec les différents montages utilisés, l'orientation relative et le réglage optique des faisceaux primaire et secondaire ont été faits par retour inverse de la lumière : une source lumineuse placée dans le plan de la plaque photographique envoie, en empruntant le trajet du faisceau secondaire, une image de la fente du collimateur sur le plan où doit se trouver le centre du corps à étudier, solution ou monocristal. Le réglage du faisceau secondaire par rapport au faisceau incident est fait une fois pour toutes.

III - MONTAGES SOLUTIONS -

Deux montages ont été utilisés pour l'étude des solutions :

1°/ MONTAGE UTILISANT LA LAMPE HELICOÏDALE

Pour des raisons évidentes de symétrie, le montage avec la lampe hélicoïdale ne peut être utilisé que pour l'étude des liquides et solutions.

Le montage est tout à fait classique. Une lentille convergente projette sur la fente du spectrographe l'image du tube porte-échantillon illuminé.

Nous avons fait en effet réaliser une série de tubes porte-échantillons s'adaptant parfaitement à l'intérieur du corps de la lampe et présentant une double paroi afin d'interposer une gaine filtrante sur le trajet du faisceau lumineux excitateur.

Ce dispositif est utilisable pour la détermination des fréquences fondamentales mais il peut être adapté à des études de dépolarisation par application de la méthode d'EDSALL et WILSON (⁹).

Pour cela, nous avons fait exécuter des tubes porte-échantillons permettant la mise en place, autour de la gaine filtrante, d'un polaroïd dont le plan de polarisation est soit parallèle, soit normal à l'axe de montage qui est aussi la direction d'observation. Le vecteur électrique admis est alors dirigé soit suivant une génératrice du manchon, soit suivant le plan de section principale. En raison de la symétrie de révolution du montage et à cause de l'obliquité des rayons excitateurs qui entraîne une erreur de convergence, la valeur observée du facteur de dépolarisation ρ_0 est considérablement plus grande que la valeur réelle ρ_v .

RANK et KAGARISE (¹⁰) ont montré qu'il était possible de corriger de façon simple l'erreur de convergence et que les deux termes ρ_0 et ρ_v étaient reliés l'un à l'autre par une équation du premier degré. Pour trouver la pente et l'ordonnée à l'origine de cette dernière, nous avons pris un spectre du tétrachlorure de carbone et nous avons choisi deux raies dont les facteurs de dépolarisation étaient déjà connus. Puis, nous avons vérifié la relation obtenue en opérant sur des raies polarisées du chloroforme.

2°/ MONTAGE UTILISANT L'ARC GALLOIS

Le schéma de ce montage est représenté par la figure 4.

Nous avons opéré en lumière incidente naturelle en raison de la répartition désordonnée des molécules en solution.

Un condenseur C donne en A une image de la source S. Pour éviter les erreurs dues à une trop forte convergence du faisceau, l'ouverture du condenseur a été diaphragmée. En A est placée la solution à étudier contenue dans une ampoule en forme de cornue plongeant dans un bain d'eau thermostaté à 20°C. La radiation excitatrice choisie étant la raie indigo du mercure (4358 Å), nous avons placé en E un écran absorbant destiné à isoler cette radiation et à diminuer l'intensité du fond continu. L'écran absorbant, en l'occurrence, était une solution dans l'alcool à 95° de Rhodamine 5 G et de Nitrobenzène.

Une lentille L_1 (diamètre = 7 cm, distance focale = 10 cm) donne une image du volume de solution éclairé sur un diaphragme D dont la lentille L_2 (diamètre = 7 cm, distance focale = 9 cm) forme l'image sur la fente du spectrographe.

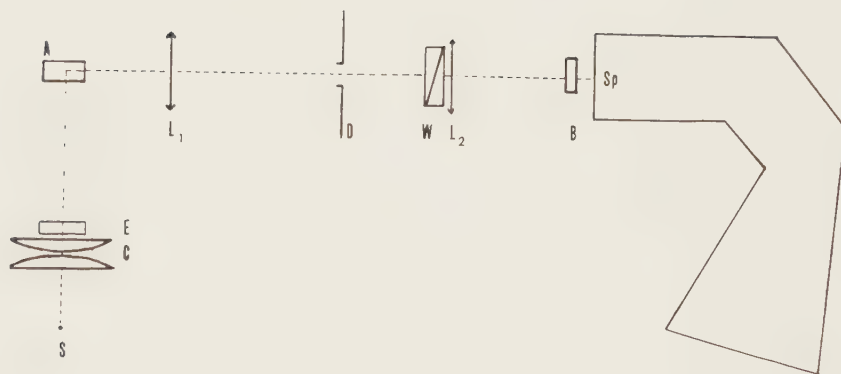


Fig. 4 — Schéma du montage de dépolarisation (solutions).

Pour mesurer l'état de polarisation des raies RAMAN, un prisme de WOLLASTON était introduit entre le diaphragme D et la lentille L_2 . Ce prisme nous permet de séparer, dans le faisceau diffusé la composante horizontale i et la composante verticale I . Etant données les propriétés polarisantes du spectrographe dont les prismes transmettent plus facilement la composante horizontale que la composante verticale, nous avons utilisé une bilame demi-onde B, placée juste devant la fente, pour rendre horizontales les vibrations lumineuses des deux faisceaux avant leur entrée dans le spectrographe.

IV - MONTAGE MONOCRISTAL -

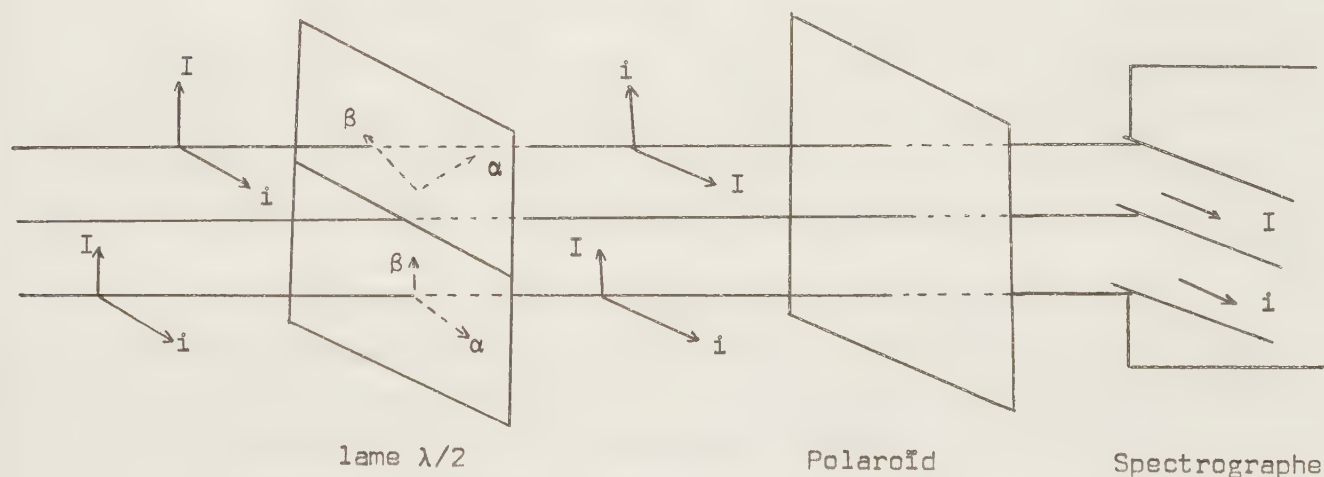
La source excitatrice utilisée est l'arc GALLOIS type HBB. C'est un montage transversal. Le cristal à illuminer étant de dimensions assez réduites, nous utilisons l'arc *en bout*, position pour laquelle la brillance est multipliée par quatre environ, le facteur unité correspondant à la position *en long*.

- Faisceau incident -

Un condenseur du type symétrique à deux lentilles, ouvert à F/1, permet de former l'image de l'arc sur le cristal. Nous avons opéré en lumière naturelle d'abord, en lumière polarisée ensuite. Le polariseur est une lame de polaroïd destinée à polariser la lumière verticalement ou horizontalement. Les temps de pose sont évalués en tenant compte du coefficient de transmission du polaroïd.

- Faisceau diffusé -

Un objectif achromatique ℓ projette sur la fente du collimateur l'image diffusée par le cristal illuminé. L'objectif ℓ a une distance focale de $f = 10$ cm et un diamètre égal à 3 cm. En raison des propriétés polarisantes des prismes du spectrographe, nous avons voulu obtenir les composantes I et i parallèles entre elles et perpendiculaires à l'arête des prismes. Sur un support, nous avons disposé une bilame et un polaroïd. Cet ensemble est placé devant la fente du collimateur. La bilame de mica, demi-onde pour $\lambda = 460$ m μ , possède une ligne de séparation horizontale, très fine, coupant le champ en deux parties égales. Ces deux lames ont leurs lignes neutres respectivement parallèles aux axes fixes d'observation OX et OZ ou à 45° de ceux-ci. La première lame transmet sans déviation les deux composantes I et i . La seconde fait tourner de 90° dans leur plan les vibrations I et i qui se trouvent ainsi inversées, à leur sortie de la lame, par rapport à celles de l'autre demi-plage.



- Figure 5 -

V - MESURE DES LONGUEURS D'ONDE ET DES INTENSITES -

Nous avons utilisé comme appareil de mesure le microdensitomètre JOBIN et YVON type NC II auquel nous avons couplé un galvanomètre enregistreur graphispot SEFRAM G.R.V.A.J..

Nous avons complété et vérifié nos résultats par l'emploi d'un second appareil, le densitomètre enregistreur HUET, modèle E.

1°/ MESURE DES LONGUEURS D'ONDE CALCUL DES FREQUENCES RAMAN

Le spectre du fer a été pris comme spectre de référence, étant donné que l'interpolation porte sur des points très rapprochés et bien déterminés par suite de l'abondance et de la finesse des raies. Nous avons utilisé l'atlas de BUISSON et de FABRY.

Sur l'enregistrement RAMAN, on mesure la distance raie inconnue-raie repère du spectre du mercure. Cette distance ensuite reportée sur le spectre du fer est telle qu'elle se place entre deux raies voisines et connues du spectre du fer, les principales raies du spectre du mercure étant facilement repérables par rapport aux raies du fer.

Par interpolation, en admettant la dispersion linéaire sur un petit intervalle, on détermine la longueur cherchée. Une certaine imprécision dans la mesure est due à l'entraînement du chariot porte-plaque et à la rotation du rouleau porte-papier. En effet, ces mouvements peuvent ne pas être uniformes et continus pendant toute la durée de l'enregistrement. Après plusieurs clichés d'essais, nous avons pris comme largeur de fente du spectrographe la valeur 80 μ ce qui donne sur la plaque photographique une image géométrique de largeur :

$$l = 80 \times \frac{47}{68} = 55 \mu$$

La largeur de fente du microphotomètre a donc été prise approximativement égale à la moitié de la largeur de l'image des raies RAMAN, donnée par le système de projection du microphotomètre. Les longueurs d'onde ont été mesurées dans l'air et l'introduction du facteur multiplicatif 1,00029 permet de calculer les valeurs de ces longueurs d'onde dans le vide ($\lambda_{\text{vide}} = 1,00029 \lambda_{\text{air}}$).

2°/ DETERMINATION DES INTENSITES RELATIVES DES RAIES RAMAN

Bien qu'il s'agisse d'une méthode de mesure très classique, nous avons cru judicieux d'en faire mention ici afin de conserver une homogénéité dans l'exposé des techniques utilisées.

- Etalonnage de la plaque photographique -

Pour déterminer les intensités relatives des raies RAMAN, on gradue la plaque en faisant une série de clichés de luminations différentes et connues, obtenus à temps de pose constant et à éclairage variable en utilisant des écrans neutres de densités connues. La source utilisée est une lampe opaline de 75 watts alimentée sous 180 volts avec régulateur de tension. Le temps de pose est de 15 mn. Nous avons pris, dans les mêmes conditions, neuf spectres en utilisant successivement les écrans de densité 0,10 - 0,30 - 0,40 - 0,60 - 0,80 - 1 - 1,5 - 2,2 - 2,8 et le dixième spectre sans écran neutre (noircissement maximum).

- Mesure de l'umination associée à un écran neutre -

Le spectrodensitomètre va nous permettre d'effectuer des mesures relatives c'est-à-dire par rapport à une raie donnée. On admet que le noircissement de la plaque dépend de la lamination Et , produit de l'éclairement E par le temps de pose t . Les déviations du spot dépendent du courant débité par la cellule, ce dernier étant fonction du flux lumineux reçu. Le flux lumineux dépend de la densité de la plaque, cette dernière étant fonction de la lamination donc de l'intensité de la raie.

Les marques d'intensité obtenues par l'interposition des différents écrans vont nous permettre de relier directement la déviation δ du spot et la lamination en traçant la courbe $\delta = f(Et)$.

Rappelons que la densité optique d'un écran est définie par la relation :

$$d = \log_{10} \Omega = -\log_{10} \tau$$

Ω et τ étant respectivement l'opacité et la transparence de l'écran, c'est-à-dire le rapport ϕ_0/ϕ ou son inverse (ϕ_0 = flux incident, ϕ = flux émis après traversée de l'écran).

Soient d_1 et d_2 les densités respectives de deux écrans neutres :

$$d_1 = \log_{10} \frac{\phi_0}{\phi_1} \qquad d_2 = \log_{10} \frac{\phi_0}{\phi_2}$$

$$d_2 - d_1 = \log_{10} \frac{\phi_1}{\phi_2} = \log_{10} \frac{E_1 t}{E_2 t}$$

Posons arbitrairement $E_1 t = 1000$, lumination relative à un cliché pris avec ou sans écran neutre et correspondant à un noircissement total c'est-à-dire à une déviation nulle du galvanomètre. Si ce cliché à noircissement total correspond à celui pris par exemple sans écran neutre, on a dans ce cas $d_1 = 0$

$$d_2 = \log \frac{1000}{E_2 t} = 3 - \log E_2 t$$

$$\log E_2 t = 3 - d_2$$

Connaissant d_2 , on en déduit la lumination correspondante $E_2 t$. Ainsi, à chacun des écrans interposés correspond une lumination déterminée.

Il est à noter que le noircissement peut être déjà total ($\delta = 0$) avec écran interposé de densité non nulle ($d_1 \neq 0$). On choisira toujours d'attribuer $E_1 t = 1000$ au cliché correspondant à l'écran présentant la densité optique la plus forte pour une déviation nulle du spot.

Nous avons divisé le domaine spectral qui nous intéressait en cinq portions. La sensibilité d'une plaque photographique varie en effet avec le domaine de longueur d'onde étudié. Nous avons admis que pour chacune de ces portions les variations demeuraient négligeables et avons calculé les luminations correspondant à chaque écran neutre dans les 5 régions du spectre envisagées.

La courbe $\delta = f(Et)$ a été tracée dans ces 5 cas. En choisissant une raie du spectre comme référence, le rapport des luminations des autres raies à celle de la raie référence nous permet de chiffrer les intensités relatives.

On a :

$$\frac{E_1 t}{E_0 t} = \frac{E_1}{E_0} = \frac{I_1}{I_0}$$

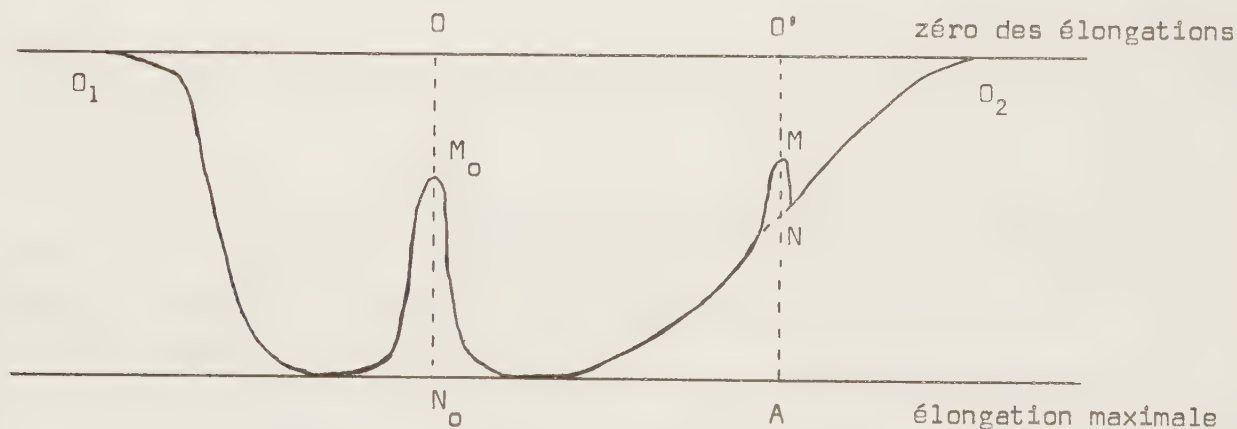
en supposant que la plaque est éclairée par un faisceau qui lui est perpendiculaire, ce qui est vrai en première approximation.

- Mesure du "noircissement" d'une raie -

Dans le cas des raies RAMAN, le plus commode est de mesurer ce noircissement par la transparence τ , parce que l'on est souvent dans la région de sous-exposition.

L'élongation du spot du microphotomètre enregistreur est proportionnelle au flux lumineux reçu par la cellule photoélectrique de l'appareil c'est-à-dire à la transparence du cliché.

En l'absence de voile chimique et de fond continu la raie donne sur l'enregistrement un pic $N_{O}M_{O}$.



- Figure 6 -

ON_0 représente l'élongation donnée par le flux ϕ_0 issu de la lampe du microphotomètre. Le flux ϕ ayant traversé la raie donne l'élongation OM_0 . Si τ_R est la transparence de la raie, on a :

$$\tau_R = \frac{OM_0}{ON_0} = \frac{1}{ON_0} \times OM_0 = k \cdot OM_0$$

En général, cependant, le fond continu dû au voile chimique de la plaque et à la lumière diffusée n'est pas négligeable et parfois même il présente une variation importante dans un faible domaine spectral. Nous avons alors :

$$\tau_R + F = \frac{O^oM}{O^oA} = \frac{O^oM}{ON_0} = k \cdot O^oM$$

avec :

$$k = \frac{1}{ON_0}$$

$$\tau_F = \frac{O^oN}{O^oA} = \frac{O^oN}{ON_0} = k \cdot O^oN$$

τ_F désignant la transparence du fond continu et $\tau_R + F$ celle due à l'ensemble raie RAMAN + fond continu.

Par suite, la déviation mesurée O^oM ou O^oN étant toujours proportionnelle à la transparence $\tau_R + F$ ou τ_F , il s'avère donc toujours possible de mesurer la lumination donc l'éclairement caractéristique d'une raie RAMAN.

Dans le cas général, en admettant qu'il y a combinaison des actions dues au fond continu et à la raie RAMAN qui seraient assimilées à deux écrans absorbants de transparence τ_F et τ_R , on peut écrire :

$$\tau_R + F = \tau_R \cdot \tau_F$$

d'où :

$$\tau_R = \frac{O'M}{O'N}$$

Les éclairagements correspondants obéissent à une loi additive :

$$E_R + E_F = E_R + F$$

de même que les luminations :

$$(Et)_R + (Et)_F = (Et)_R + F$$

Nous avons $\tau = f(Et)$, f étant une fonction caractéristique de la plaque photographique et de la région étudiée. Soient τ_R la transparence d'une raie RAMAN, $E_R t_R$ la lumination qui lui correspond, T_P la transparence de la plage d'étalonnage centrée autour de la longueur d'onde de RAMAN, $E_P t_P$ la lumination correspondante :

$$\text{pour } \tau_R = \tau_P \text{ on a } E_R t_R = E_P t_P$$

Pour un même cliché RAMAN, t_P/t_R est constant. Nous pouvons donc comparer les raies entre elles.

Pour un même cliché RAMAN, les rapports des intensités des diverses raies sont entre eux comme les rapports des éclairagements E_P correspondants, déterminés par la courbe d'étalonnage.

- Comparaison des raies RAMAN obtenues sur des clichés différents -

Il s'avère très difficile sinon impossible de réaliser d'un cliché à l'autre des conditions absolument identiques (brillance de la source, volume du cristal illuminé, filtres, plaques photographiques). On serait donc obligé de comparer l'intensité de chaque raie à une raie d'intensité invariable avec l'orientation du cristal ce qui, bien souvent, n'est pas possible.

Cependant, il résulte de la théorie qu'une raie, caractérisée par un ϵ_{ij} , garde une intensité constante quel que soit le cas où elle apparaît. Nous pourrions ainsi passer d'un cas à un autre en se rapportant toujours à une telle raie judicieusement choisie, prise comme raie de référence.

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ION MALEATE ACIDE EN SOLUTION

Nous savons que l'étude des spectres RAMAN et des spectres INFRA ROUGE, enrichie par les données de structure fournies par les rayons X, est susceptible de nous faire connaître la dynamique des vibrations intramoléculaires.

Dans la diffusion, il correspondra à une vibration d'une molécule, une raie RAMAN, si, au cours de l'oscillation, intervient une variation de polarisabilité de la molécule considérée. Pour donner naissance à des bandes d'absorption INFRA ROUGE, les vibrations des molécules doivent produire une variation du moment électrique.

L'observation de la concordance ou de l'alternance des deux phénomènes, diffusion et absorption, conduit immédiatement à des conclusions sur la structure des molécules. Plus la symétrie de la molécule est élevée, plus l'alternance des deux phénomènes se fait sentir.

Ainsi, dans le cas du maléate acide de potassium, l'ion maléate acide ($\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO}^-$) constituant un modèle de 11 masses doit posséder 27 vibrations fondamentales. Les travaux effectués par diffraction des rayons X ayant montré qu'à l'état cristallisé la structure plane pseudocyclique de cet ion ne comportait en particulier pas de centre de symétrie, on doit s'attendre à ce que la majorité des vibrations fondamentales soit active à la fois en RAMAN et en INFRA ROUGE.

A - R E S U L T A T S A N T E R I E U R S

Dès 1944, DUVAL, LECOMTE et DELAY (¹) ont publié une étude sur les fumarates et maléates métalliques acides et neutres. Ils ont obtenu les spectres d'absorption de ces composés entre 600 et 1600 cm^{-1} environ et ont essayé de rattacher les fréquences observées à des modes de vibration déterminés sur des modèles moléculaires.

Le modèle moléculaire à 10 masses correspondant exactement au maléate neutre étant d'un maniement fort peu commode, les auteurs se sont limités au modèle comportant 8 masses dans lequel on suppose que les hydrogènes éthyléniques forment une masse unique avec les atomes de carbone auxquels ils se trouvent reliés. Ce modèle moléculaire à 8 masses a pour point de départ le groupement en Y à 4 masses $\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \end{smallmatrix} - \text{C}$ dont les modes de vibration bien connus ont été couplés deux à deux, une fois en phase, une fois en opposition de phase, pour donner les schémas de vibration des maléates (figure 7).

En 1951, FLETT (¹¹) a publié les résultats obtenus en INFRA ROUGE sur l'acide maléique mais en réalité le but du travail de FLETT était de rechercher uniquement l'effet des modifications structurales (introduction de substitutions, de doubles liaisons conjuguées et de cycles) sur les fréquences caractéristiques du groupement carboxylique.

Plus tard, en 1965, HARGREAVES et STEVENSON (¹²), désirant attribuer les bandes d'absorption caractéristiques des fréquences du groupement NH présent dans les acides fumaramique et maléamique, ont été amenés à comparer les spectres de ces composés respectivement à ceux des acides fumarique et maléique obtenus dans la même région spectrale 675 - 4000 cm^{-1} , ce qui leur a d'ailleurs permis de faire une attribution de fréquence, limitée essentiellement aux fréquences $\text{C} = \text{O}$.

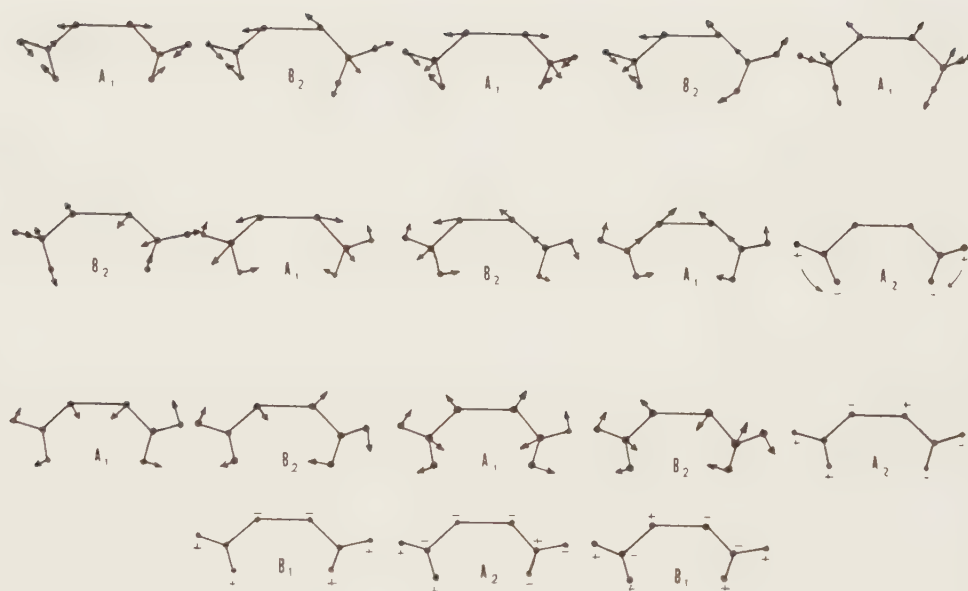


Fig. 7 — Modes de vibration des maléates (modèle à 8 masses)
d'après DUVAL, LECOMTE et DELAY.

Egalement en 1965, KAZUO NAKAMOTO, ANANTARAMA SARMA et GEORGE T. BENHKE (¹³) se sont intéressés, d'une façon générale, aux composés présentant des liaisons hydrogène intramoléculaires et ont étudié le cas particulier de l'ion maléate acide car l'étude par diffraction des neutrons (⁴) avait confirmé dans cet ion la présence d'une très courte liaison hydrogène intramoléculaire, au moins statistiquement symétrique, déjà soupçonnée d'ailleurs par CARDWELL, DUNITZ et ORGEL (²) à la suite de leur sérieuse étude en INFRA ROUGE. Tenant compte également des spectres de résonance magnétique nucléaire et de la structure de ce composé établie par rayons X, KAZUO NAKAMOTO et ses collaborateurs ont alors proposé les constantes d'énergie potentielle pour l'ion maléate acide, puis calculé pour les vibrations planes de cet ion les fréquences théoriques qu'ils ont comparées à leurs résultats expérimentaux, enfin donné la distribution d'énergie potentielle pour chacune des fréquences calculées. Cet important travail nous a, soulignons-le, rendu de précieux services pour l'attribution des fréquences caractéristiques de l'ion maléate acide.

Enfin, en 1967, Mlles HARRAND et FEGLY (¹⁴) étudiant l'isomérisie cis-trans des acides maléique et fumarique, ont établi les spectres RAMAN de ces composés sous forme cristalline et complété leurs résultats par l'analyse des spectres RAMAN des maléate et fumarate acides de potassium, des maléate et fumarate dipotassés à l'état également de poudres cristallines. En fait, leur étude était limitée aux raies caractéristiques des groupements $C = C$ et $C = O$ c'est-à-dire à celles dont les fréquences sont comprises entre 1600 et 1800 cm^{-1} car les spectres obtenus étaient peu intenses et incomplets. Cependant ces auteurs ont conclu à la structure très symétrique de l'acide maléique et de ses sels alcalins avec formation d'un pseudocycle interne.

Nous avons jugé utile de résumer dans les tableaux I, II, III l'ensemble des résultats antérieurs obtenus en INFRA ROUGE et RAMAN avec l'acide maléique et des maléates alcalins.

TABLEAU I

SPECTRES INFRA ROUGE ET RAMAN DE L'ACIDE MALEIQUE

FLETT	HARGREAVES	HARRAND	
I. R.	I. R.	I. R.	Raman
		617 (m)	
	786	780 (f)	800 ?
	862	860 (m)	861 (f)
	874		
	916	916 (tf)	
930	935	945 (f)	942 ?
	950		
			1015 ?
	1225	1217 (m)	1218 (f)
1272		1258 (F)	
	1330		1329 (m)
1437	1435	1430 (F)	
	1460	1458 (m)	
	1570	1564 (F)	1564 (m)
	1590	1586 (F)	1582 (m)
	1640	1629 (m)	1633 (F)
1705	1705	1701 (F)	1697 (m)

TABLEAU II

SPECTRES INFRA ROUGE ET RAMAN DES MALEATES NEUTRES
(poudres cristallines)

DUVAL et LECOMTE	HARGREAVES	HARRAND	
I. R.	I. R.	I. R.	Raman
643 (F)			
679 (m)	685	702 (F)	
727 (f)			
791 (f)	814		
839 (F)	842		
	860	865 (F)	
		877 (F)	
894 (f)	908	900 (tf)	
		925 (tf)	
	970		
		986 (F)	
1057 (f)		1072 (f)	
1135 (m)			
	1210	1192 (F)	
	1264		
1295 (m)	1310	1315 (tf)	
		1360 (F)	
		1385 (m)	1387 (F)
	1400		
1434 (TF)	1440		
		1485 (m)	
1554 (TF)	1570	1566 (F)	
	1590	1585 (?)	
			1620 (m)
		1700 (f)	1712 (F)

TABLEAU III

SPECTRES INFRA ROUGE ET RAMAN DES MALEATES ACIDES

DUVAL et LECOMTE	NAKAMOTO		HARRAND	
I. R.	Calcul	I. R.	I. R.	Raman
	300	310		
		382		
	423	416		
	517	546		
	685	695		
700 (f?)	708	695	700	
789				
970 (F)	914	960	886	
		872	878	
				918 (?)
951 (f)	954	925	957	
		1025		1015 (?)
1092	1128	1065	1078	
1206	1190	1195	1194	
	1353	1363	1362	
	1364	1385	1368	1389 (F)
	1429	1435		
1483	1480	1425	1493	
	1640	1560	1577	
	1641	1655	1647	1625 (m)
1644 (TF)	1666	1700	1705	1713 (F)
	2008			
	2663	2650		
	2874	2920		

B - R E S U L T A T S P E R S O N N E L S

Après analyse de ces résultats antérieurs, il nous a paru indispensable de réaliser un travail d'ensemble dans le but d'une part de déterminer et d'attribuer les fréquences fondamentales, d'autre part de préciser le type de symétrie de l'ion maléate acide libre.

I - F R E Q U E N C E S F O N D A M E N T A L E S -

La détermination des fréquences fondamentales de l'ion maléate acide a été faite après analyse comparée des travaux antérieurs et de l'ensemble de nos résultats obtenus en spectrographie RAMAN avec l'acide maléique et les maléates acide et neutre de potassium.

En outre, l'acide maléique et le maléate acide de potassium possédant une forte liaison intramoléculaire, il nous a paru intéressant de déterminer les spectres RAMAN de ces composés en solution dans l'eau lourde, afin d'assurer, par l'analyse de ces spectres, les fréquences propres à la liaison hydrogène. La mise en solution dans l'eau lourde ne permet que la substitution du proton acide par le deutérium; les hydrogènes éthyléniques demeurent inchangés.

Nous avons rassemblé l'ensemble de ces résultats dans le tableau IV.

Signalons enfin que nous avons étudié les fréquences RAMAN de l'acide maléique et du maléate acide de potassium en solution dans le diméthyl-sulfoxyde, en nous limitant à la région $1500 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, ceci en vue d'apporter des informations complémentaires, utiles pour la discussion et l'attribution des vibrations du groupement carboxylique.

TABLEAU IV

SPECTRES RAMAN DE L'ACIDE MALEIQUE ET DE SES SELS

SOLUTIONS AQUEUSES			SOLUTIONS DANS D ₂ O	
Acide Maléique	Maléate Acide de Potassium	Maléate Neutre de Potassium	Acide Maléique	Maléate Acide de Potassium
	245			
260		263		
	295			294
340		317		
435	426	436		439
	492			
530		547		544
	577		560	
722	722	714	739	
810	810	797		808
847	847	847	842	
866	889	902		
982	1003	976	968	997
1070	1078	1047	1067	
1184	1214	1193	1185	1222
1325	1328	1312	1355	
1394	1393	1403	1429	1419
1447	1445	1440		
1587	1577	1592		
1652	1625	1653	1648	1640
				1676
1719	1701		1708	
3060	3054	3059	3061	3058

Nous avons mis en évidence, dans les spectres RAMAN, 20 vibrations fondamentales sur les 27 prévues par la théorie ; il correspond à la plupart d'entre elles une bande d'absorption dans l'INFRA ROUGE, ce qui laisse présager que l'ion maléate acide ne doit pas présenter un degré de symétrie élevé.

II - SYMETRIE DE L'ION MALEATE ACIDE LIBRE -

En solution, les molécules ou ions possèdent toutes les orientations possibles et ne sont pas assujetties à l'influence perturbatrice de leur entourage ; aussi les spectres RAMAN des solutions sont uniquement constitués par des raies correspondant respectivement aux vibrations intramoléculaires. Ces fréquences RAMAN se répartissent en deux groupes, d'une part les *vibrations antisymétriques* qui font osciller, pivoter ou tourner l'ellipsoïde de réfractivité autour de ses axes sans le déformer, sans toutefois conserver intégralement tous les éléments de symétrie de la molécule, d'autre part les *vibrations symétriques* qui, dans le mouvement de l'ellipsoïde de réfractivité, conservent tous les éléments de symétrie de la molécule. Il correspond aux oscillations totalement symétriques une raie RAMAN polarisée ($\rho < 6/7$), aux autres oscillations, une raie RAMAN dépolarisée ($\rho = 6/7$). Dès lors, il est clair que si l'on veut déterminer la symétrie d'une molécule quelconque en solution, il est fondamental, ayant déterminé au préalable les fréquences fondamentales qui lui sont propres, de connaître l'état de polarisation des raies RAMAN caractéristiques de la molécule envisagée ; ces résultats expérimentaux sont ensuite obligatoirement discutés à la lumière des travaux réalisés par diffraction des rayons X, travaux dont les conclusions nous permettent de poser les hypothèses de symétrie valables pour la molécule étudiée.

Nous avons donc enregistré les spectres RAMAN des solutions aqueuses du maléate acide de potassium et nous donnons dans le tableau V l'état de polarisation des raies RAMAN mises en évidence.

On constate que l'état de polarisation est tel que nous dénombrons 9 raies polarisées et 11 raies dépolarisées.

Pour nous permettre de poser des hypothèses de symétrie valables pour l'ion maléate acide, nous avons eu recours aux résultats obtenus, par diffraction des rayons X, par DARLOW et COCHRAN et nous rappellerons que, pour ces auteurs, l'ion maléate acide est plan ; cependant, il s'agit, en fait, d'une approximation certes valable mais pourtant insuffisamment significative, si bien que, dans le cristal, il n'est pas exclu que l'ion maléate acide ne soit pas légèrement gauche ; aussi peut-on envisager pour l'ion maléate acide en solution les possibilités de configuration de symétrie suivantes :

a) L'ION MALEATE ACIDE EST PLAN, conformément aux conclusions de DARLOW et COCHRAN ; il possède alors deux plans de symétrie orthogonaux σ_x et σ_z ; les deux moitiés de l'ion sont images l'une de l'autre par rapport au plan σ_z (figure 8a). La symétrie de l'ion est C_{2v} .

b) L'ION MALEATE ACIDE N'EST PAS PLAN, conformément aux restrictions faites par DARLOW et COCHRAN. Compte tenu de la configuration cis de l'ion, on peut alors admettre deux possibilités de symétrie.

- symétrie C_s : l'ion maléate acide perd sa planéité ; les deux moitiés de l'ion demeurent images l'une de l'autre par rapport au seul plan de symétrie σ_z (figure 8b)

- symétrie C_2 : l'ion maléate acide n'est pas plan ; il possède un axe de symétrie passant par le milieu de la double liaison $C = C$ et l'atome d'hydrogène du groupement OH (figure 8c).

TABLEAU V

ETAT DE DEPOLARISATION DES RAIES RAMAN
DE LA SOLUTION AQUEUSE DE MALEATE ACIDE DE POTASSIUM

Schémas de vibration	Fréquences RAMAN	Intensités	ρ	Etat de dépolariation	Types
ν_{23}	245	M	0,80	Dp	A_2
ν_{10}	295	F	0,34	P	A_1
ν_{27}	380	f	0,92	Dp	B_1
ν_{19}	426	f	0,82	Dp	B_2
ν_{22}	492	M		Dp	A_2
ν_9	577	F	0,50	P	A_1
ν_{18}	722	f	0,90	Dp	B_2
ν_{17}	810	M	0,85	Dp	B_2
ν_{25}	847	M	0,75	Dp	B_1
ν_7	889	F	0,38	P	A_1
ν_{20}	1003	M	0,80	Dp	A_2
ν_{16}	1078	M	0,80	Dp	B_2
ν_6	1214	F	0,48	P	A_1
ν_{15}	1328	f	0,89	Dp	B_2
ν_5	1393	FFF	0,39	P	A_1
ν_4	1445	F	0,37	P	A_1
ν_{13}	1577	M	0,78	Dp	B_2
ν_3	1625	FF	0,42	P	A_1
ν_2	1701	FFF	0,56	P	A_1
ν_1	3054	F	0,10	P	A_1

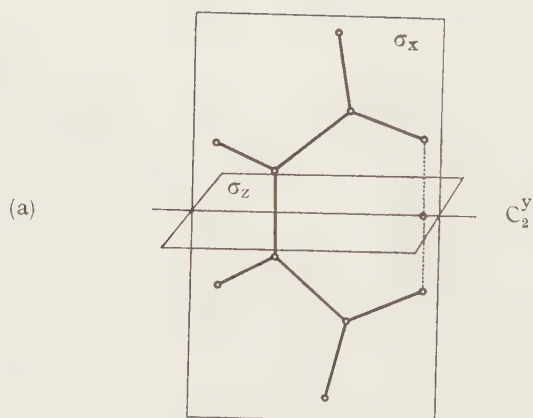
1° — SYMÉTRIE C_{2v} .

Ion plan.

Éléments de symétrie : C_2^y , σ_x , σ_z .

Spectre RAMAN.

10 raies polarisées + 17 raies dépolarisées.



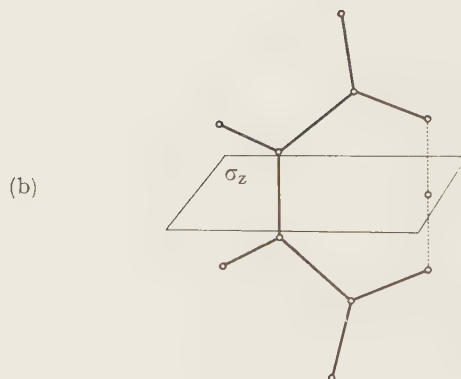
2° — SYMÉTRIE C_s .

Ion non plan.

Élément de symétrie : σ_z .

Spectre RAMAN.

14 raies polarisées + 13 raies dépolarisées.



3° — SYMÉTRIE C_2 .

Ion non plan.

Élément de symétrie C_2^y .

Spectre RAMAN.

14 raies polarisées + 13 raies dépolarisées.

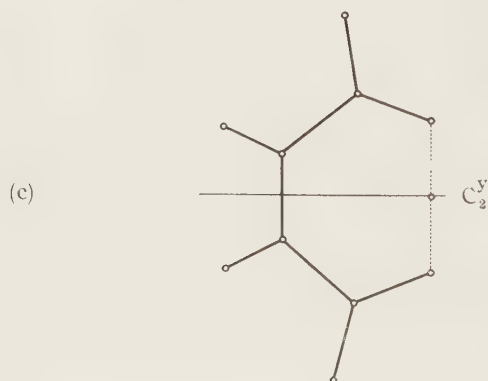


Fig. 8 — Types de symétrie possibles de l'ion maléate acide.

Cependant, si l'on tient compte de la position des divers atomes dans la maille, on constate que l'hypothèse de symétrie C_2 doit être rejetée et, dès lors, deux types de symétrie pour l'ion maléate acide restent possibles : la symétrie C_{2v} ou la symétrie C_s .

Dans les deux hypothèses de symétrie, l'étude théorique nous permet alors de prévoir pour la répartition des différents types de vibrations correspondantes :

a) Si la symétrie est C_{2v}

10 raies polarisées de type A_1

17 raies dépolarisées dont

4 de type A_2
9 de type B_2
4 de type B_1

Seules les raies dépolarisées de type A_2 sont inactives en INFRA ROUGE.

b) Si la symétrie est C_s

14 raies polarisées de type A'

13 raies dépolarisées de type A''

Les raies de type A' et A'' sont toutes actives en INFRA ROUGE.

L'analyse de nos résultats expérimentaux nous a permis de dénombrer, rappelons-le, 9 raies polarisées et 11 raies dépolarisées ; il nous est donc difficile de conclure, a priori, sur le type de symétrie de l'ion maléate acide libre. Cependant, l'étude théorique nous indique que dans le cas de symétrie C_s , toutes les vibrations sont à la fois actives en RAMAN et en INFRA ROUGE ; par contre, si la symétrie est C_{2v} , les quatre raies dépolarisées de type A_2 ne sont pas actives en absorption. Dans les spectres INFRA ROUGE du maléate acide de potassium en solution dans le diméthyl sulfoxyde, HADZI et NOVAK ⁽³⁾ n'ont pas signalé de bandes d'absorption dans la région 1000 cm^{-1} ce qui confirme donc l'attribution de la raie 1003 cm^{-1} à une vibration de type A_2 . En outre, par couplage, cette vibration a donné dans le monocristal une raie B_{3g} (1005 cm^{-1}) et une raie B_{2g} (1009 cm^{-1}). Cet ensemble $B_{2g} + B_{3g}$ ne pouvait provenir que d'une vibration de type A_2 ou B_2 en solution ; n'appartenant pas aux vibrations de type B_2 calculées par NAKAMOTO, la fréquence 1003 cm^{-1} est donc essentiellement de type A_2 .

De même, la raie 492 cm^{-1} est vraisemblablement de type A_2 ; nous avons pu mettre en évidence dans les clichés du monocristal la raie B_{3g} (583 cm^{-1}) qui semble faire partie de l'ensemble correspondant.

Enfin, la vibration inactive en INFRA ROUGE et donnant lieu à une raie dépolarisée (245 cm^{-1}) dans nos spectres appartient sans ambiguïté au type A_2 . Ce classement est confirmé par la présence dans les clichés du monocristal de l'ensemble correspondant 304 cm^{-1} (B_{3g}) et 305 cm^{-1} (B_{2g}). Ainsi, bien que nous n'ayons pas mis en évidence l'ensemble des 27 vibrations fondamentales dans le spectre de dépolarisation du maléate acide de potassium, l'existence de raies de type A_2 nous permet d'admettre que cet ion possède à l'état libre la symétrie C_{2v} .

TABLEAU VI

GROUPE C_{2v}

I						II				III	IV		V
C_2^z	σ_x	σ_y	g	ω_x	ω_y	α_z				T_z	Raman $C_x \neq C_y \neq C_z$	Infra-rouge $M_x \neq M_y \neq M_z$	A_1
	s	s	3	2_{yz}	2_{xz}	1_z	1_z	1_z	1_z		$P, \epsilon_{jk} = 0$	M_z	
s	a	a	3	1_x	1_y	0	1_z	1_z	1_z	R_x	$D, \epsilon_{xy} \neq 0$	I	A_2
a	s	a	3	2_{yz}	1_y	1_y	2_{xy}	2_{xy}	2_{xy}	T_{yx}^R	$D, \epsilon_{yz} \neq 0$	M_y	B_2
a	a	s	3	1	2	1	2	2	2	T_{xy}^R	$D, \epsilon_{zx} \neq 0$	M_x	B_1
						C_1	C_s	C_s	C_{2v}	C_2			

III - ATTRIBUTION DE FREQUENCES -

Dès lors, il nous appartenait de faire l'attribution des fréquences fondamentales caractéristiques de l'ion maléate acide dont la structure répond à la symétrie C_{2V} . Rappelons que, dans ce cas de symétrie, les 27 vibrations fondamentales se répartissaient de la façon suivante :

$$10 A_1 + 4 B_1 + 4 A_2 + 9 B_2$$

Nous avons pu faire l'attribution des raies de type A_1 et B_2 correspondant aux vibrations planes de l'ion à la lumière du calcul théorique des fréquences publié par NAKAMOTO et ses collaborateurs (¹³) qui admettaient pour l'ion maléate acide la symétrie C_{2V} .

Par contre, la différenciation des raies de type A_2 et B_1 a été réalisée grâce à la connaissance de l'état de dépolarisation de ces raies et à la considération des spectres d'absorption INFRA ROUGE obtenus.

- VIBRATIONS SYMETRIQUES -

Les raies de type A correspondent à des types de mouvement symétriques par rapport à un axe, dans l'hypothèse de symétrie C_{2V} , elles se répartissent en raies de type A_1 polarisées et raies de type A_2 dépolarisées.

Dans le maléate acide de potassium en solution, les raies polarisées 3054, 1701, 1625, 1445, 1393, 1214, 889, 577 et 295 cm^{-1} correspondent donc aux vibrations A_1 alors que les raies dépolarisées 1003, 492 et 245 cm^{-1} inactives en INFRA ROUGE appartiennent au type A_2 .

- Type A_1 -

Le nombre d'onde $\nu_1 = 3054 \text{ cm}^{-1}$ correspond indiscutablement à la vibration $\nu(\text{C} - \text{H})$ tous les composés étudiés présentant d'ailleurs des valeurs voisines : 3060 pour l'acide maléique et 3059 pour le maléate neutre de potassium. MIRONE et CHIORBOLI ⁽¹⁵⁾ avaient donné 3116 cm^{-1} pour la même attribution de vibration de l'anhydride maléique.

Nos résultats semblent cependant infirmer ceux obtenus par NAKAMOTO. En effet, cet auteur avait trouvé la fréquence caractéristique de $\nu(\text{C} - \text{H})$ théoriquement à 2863 cm^{-1} et expérimentalement à 2859 cm^{-1} en INFRA ROUGE. Nous estimons ces valeurs de fréquences théorique et expérimentale trop basses pour correspondre à l'attribution proposée et l'on doit considérer que $\nu_1 = 3054 \text{ cm}^{-1}$ est strictement attribuable à la vibration symétrique $\nu(\text{C} - \text{H})$.

L'attribution de la raie trouvée à 1701 cm^{-1} a été faite à la lumière du calcul théorique de fréquences effectué par NAKAMOTO. Pour cet auteur, à la fréquence théorique calculée à 1686 cm^{-1} correspond une fréquence expérimentale à 1700 cm^{-1} attribuable strictement à la vibration de déformation symétrique $\delta(\text{O} - \text{H} - \text{O})$. On peut donc admettre a priori que la raie RAMAN 1701 cm^{-1} est expliquée par la vibration de déformation du pont hydrogène. Cependant, cette fréquence appartient à une région du spectre où se localisent généralement les raies caractéristiques du groupement $\text{C} = \text{O}$. C'est pourquoi, nous avons tenu à vérifier si la raie 1701 cm^{-1} ne correspondait pas également à une vibration du groupement carbonyle. A cette fin, nous avons étudié les spectres RAMAN de l'acide maléique et du maléate acide de potassium en solution dans l'eau lourde. A la lecture du tableau IV, il ressort les faits suivants :

1°/ La fréquence 1701 cm^{-1} est abaissée dans l'eau lourde à 1676 cm^{-1} , les intensités de ces deux raies sont également fortes ; dès lors, la raie 1701 cm^{-1} semble être caractéristique de la vibration du groupement $\text{C}=\text{O}$. Ces résultats semblent infirmer l'attribution proposée par NAKAMOTO.

2°/ Le calcul de NAKAMOTO avait montré que la fréquence théorique 1686 cm^{-1} s'abaissait théoriquement à 1254 cm^{-1} et expérimentalement à 1218 cm^{-1} dans le cas du maléate acide deutéré. Dans le spectre du sel deutéré, nous avons effectivement trouvé une raie large à 1221 cm^{-1} , il n'est pas exclu que cette raie soit attribuable d'une part à la vibration $\delta(\text{O}-\text{D}-\text{O})$, d'autre part à la vibration $\delta(\text{CH})$ auquel correspond dans les spectres des solutions aqueuses une raie fine à 1214 cm^{-1} , d'intensité assez forte.

En conclusion, nos résultats infirment partiellement les propositions d'attribution de NAKAMOTO. La raie 1701 cm^{-1} est donc attribuable à la fois à la vibration symétrique $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ et à la vibration de déformation du pont hydrogène.

D'après NAKAMOTO, la vibration $\nu_3 = 1625\text{ cm}^{-1}$, doit être attribuée à l'ensemble des vibrations $\nu(\text{C}=\text{C})$, $\delta(\text{O}-\text{H}-\text{O})$ et $\nu(\text{C}=\text{O})$. On retrouve cette fréquence respectivement à 1652 et 1653 cm^{-1} dans les solutions d'acide maléique et de maléate neutre. Néanmoins, dans ce dernier cas, son intensité est nettement plus faible et on peut l'expliquer par l'absence de la contribution $\delta(\text{O}-\text{H}-\text{O})$.

Le couplage des vibrations de valence symétriques $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{C}$ et $\text{C}=\text{C}$ se traduit par la fréquence $\nu_4 = 1445\text{ cm}^{-1}$, alors que la résultante des vibrations $\nu(\text{C}-\text{C}) + \nu(\text{C}-\text{O}) + \nu(\text{C}=\text{O})$ fait apparaître une raie à 1393 cm^{-1} , légèrement déplacée dans l'acide maléique (1391 cm^{-1}).

Par contre, dans le maléate neutre, les liaisons $C - O$ et $C = O$ tendent à devenir équivalentes, aussi la fréquence correspondante se trouve nettement déplacée à 1403 cm^{-1} . L'attribution de la fréquence ν_5 apparaît en parfait accord avec celle de DUVAL et LECOMTE qui préconisaient ce même mode de vibration pour la fréquence 1404 cm^{-1} trouvée dans le maléate de sodium.

L'oscillation symétrique $\delta(C - H)$ correspond à la fréquence $\nu_6 = 1214\text{ cm}^{-1}$.

La raie RAMAN $\nu_7 = 889\text{ cm}^{-1}$ rend compte principalement de l'oscillation $\nu_8(C - C)$ et en partie, d'après le calcul théorique, de la vibration de valence $\nu_9(C = C)$.

La fréquence $\nu_9 = 577\text{ cm}^{-1}$ résulte de la vibration $\delta(C = O)$ couplée à une déformation du pseudo-cycle. On la retrouve à 556 cm^{-1} dans le spectre d'absorption INFRA ROUGE.

Enfin, le couplage $\nu(O - H - O)$, $\delta(C = O)$ peut justifier la fréquence $\nu_{10} = 295\text{ cm}^{-1}$.

- Type A_2 -

La fréquence $\nu_{20} = 1003\text{ cm}^{-1}$ correspond très vraisemblablement à une vibration $\gamma(C - H)$.

La fréquence ν_{22} est apparue dans les clichés de maléate acide de potassium en solution aqueuse à 492 cm^{-1} et paraît correspondre à une vibration de déformation de la liaison $C = O$.

Enfin, la fréquence ν_{23} , trouvée à 245 cm^{-1} , peut être considérée comme caractéristique de la déformation du pseudo-cycle formé par l'ion maléate acide.

- VIBRATIONS ANTISYMETRIQUES -

Les raies de type B correspondent à des types de mouvement antisymétriques par rapport à un axe. Dans l'hypothèse de symétrie C_{2v} , elles se répartissent en raies de types B_1 et B_2 , correspondant respectivement à des oscillations hors du plan et dans le plan de l'ion.

- Type B_1 -

Sur les quatre vibrations antisymétriques de type B_1 prévues par la théorie, trois ont pu être mises en évidence et attribuées : ce sont les fréquences ν_{25} , ν_{26} et ν_{27} .

La fréquence $\nu_{25} = 847 \text{ cm}^{-1}$ constitue la raie la plus intense relevée sur nos clichés pour les vibrations de type B_1 ; à cette vibration correspond une bande d'absorption à 875 cm^{-1} . En accord avec NAKAMOTO nous attribuons la fréquence 847 cm^{-1} à un mouvement de la liaison C - H hors du plan.

La vibration ν_{26} doit donner lieu à la forte bande d'absorption à 701 cm^{-1} et à la raie RAMAN trouvée à 722 cm^{-1} . Cette dernière présentant un facteur de dépolarisation $\rho = 0,90$, il nous paraît intéressant de faire remarquer que les résultats de NAKAMOTO, qui trouve deux fréquences théoriques 685 cm^{-1} (A_1) et 706 cm^{-1} (B_2) correspondant à une même bande INFRA ROUGE (695 cm^{-1}), ne semblent pas à l'abri de toute critique. Il est en effet très difficile de justifier une valeur si élevée du facteur de dépolarisation par la juxtaposition de deux raies dont l'une est polarisée.

Le nombre d'onde ν_{27} (380 cm^{-1} RAMAN, 377 cm^{-1} INFRA ROUGE) rend compte du mouvement de la liaison $\text{C}=\text{O}$ hors du plan.

La dernière oscillation de type B_1 que nous désignons par ν_{24} n'a donné lieu à aucune raie RAMAN. On peut penser, conformément aux propositions de NAKAMOTO, que cette vibration B_1 correspond à la déformation $\text{O}-\text{H}-\text{O}$ et doit se situer vers 1025 cm^{-1} . C'est uniquement dans le cristal que nous avons trouvé une raie dans cette région ($1015 - 1020 \text{ cm}^{-1}$); l'appartenance de cette raie au type B_{1g} dans le cristal plaide en faveur de l'attribution de cette fréquence à la vibration ν_{24} de l'ion *libre*.

- Type B_2 -

En ce qui concerne les vibrations de type B_2 , nous avons pu dénombrer 6 fréquences : 1577, 1328, 1078, 810, 722 et 426 cm^{-1} .

La raie RAMAN $\nu_{13} = 1577 \text{ cm}^{-1}$, de faible intensité, est due à un couplage des vibrations de valence antisymétriques $\nu_{as} (\text{C}=\text{O})$ et $\nu_{as} (\text{C}-\text{O})$.

La raie $\nu_{15} = 1328 \text{ cm}^{-1}$, que nous retrouvons à 1366 cm^{-1} dans l'INFRA ROUGE, relève de deux contributions sensiblement égales, vibration de déformation $\delta_{as} (\text{C}-\text{H})$ et vibration de valence $\nu_{as} (\text{C}=\text{O})$.

La vibration $\nu_{16} = 1078 \text{ cm}^{-1}$ résulte du couplage de la vibration de valence antisymétrique $\nu_{as} (\text{C}-\text{O})$ et d'une déformation du pseudocycle de l'ion maléate acide et nous retrouvons une bande d'absorption à 1076 cm^{-1} .

La raie $\nu_{17} = 810 \text{ cm}^{-1}$ correspond sans ambiguïté à la vibration antisymétrique $\nu_{as} \text{ (C - C)}$. Les nombres d'onde 810 cm^{-1} (acide maléique) et 797 cm^{-1} (maléate neutre) rendent compte de la même oscillation.

Nous attribuerons la fréquence $\nu_{17} = 722 \text{ cm}^{-1}$ à une déformation ($\text{C} = \text{O}$). Le spectre d'absorption fait apparaître une bande de 701 cm^{-1} alors que les solutions d'acide maléique et de maléate neutre donnent chacune une raie RAMAN respectivement à 722 et 714 cm^{-1} .

Enfin la vibration $\nu_{19} = 426 \text{ cm}^{-1}$ (435 cm^{-1} dans l'acide maléique et 436 cm^{-1} dans le maléate neutre) pourrait être attribuée à une déformation du pseudo-cycle comme l'a prévu NAKAMOTO.

En conclusion, l'analyse et la discussion de nos résultats expérimentaux nous ont permis, d'une part de préciser les fréquences fondamentales et la symétrie C_{2v} de l'ion maléate acide libre, d'autre part de faire une attribution plus rationnelle de ces vibrations fondamentales résumées dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Schémas de vibrations	Types	RESULTATS NAKAMOTO			RESULTATS PERSONNELS	
		Attributions	I.R.	Calcul	Raman (solution)	Attributions
ν_{23}	A_2				245	déformat. pseudocycle
ν_{10}	A_1	$\nu_s(O-H-O)$ + $\delta_s(C=O)$	310	300	295	$\nu_s(O-H-O)$ + $\delta_s(C=O)$
ν_{27}	B_1				380	mouvement $C=O$ hors du plan
ν_{19}	B_2	déformation du pseudo-cycle	416	423	426	déformation du pseudo-cycle
ν_{22}	A_2				492	déformation $C=O$
ν_9	A_1	$\delta(C=O)$ + déformat. pseudocycle	546	517	577	$\delta_s(C=O)$ + déformat. pseudocycle
ν_8	A_1	déformat. pseudocycle + $\nu_s(O-H-O)$	695	685		
ν_{18}	B_2	$\delta_s(C=O)$	695	706	722	$\delta_s(C=O)$
ν_{17}	B_2	$\nu_{as}(C-C)$	860	914	810	$\nu_{as}(C-C)$
ν_{25}	B_1				847	mouvement CH hors du plan
ν_7	A_1	$\nu_s(C-C) + \nu_s(C=O)$	985	954	889	$\nu_s(C-C) + \nu_s(C=O)$
ν_{20}	A_2				1003	$\gamma(C-H)$
ν_{16}	B_2	$\nu_{as}(C-O)$ + déformat. pseudocycle	1065	1128	1078	$\nu_{as}(C-O)$ + déformat. pseudocycle
ν_6	A_1	$\delta_s(C-H)$	1195	1190	1214	$\delta_s(C-H)$
ν_{15}	B_2	$\delta_{as}(C-H) + \nu_{as}(C=O)$	1363	1353	1328	$\delta_{as}(C-H) + \nu_{as}(C=O)$
ν_5	A_1	$\nu_s(C-C) + \nu_s(C-O)$ + $\nu_s(C=O)$	1385	1364	1393	$\nu_s(C-C) + \nu_s(C-O)$ + $\nu_s(C=O)$
ν_4	A_1	$\nu_s(C=C) + \nu_s(C-O)$ + $\nu_s(C=O)$	1485	1480	1445	$\nu_s(C=O) + \nu_s(C-C)$ + $\nu_s(C=O)$
ν_{14}	B_2	$\nu_{as}(C-C) + \delta_{as}(C-H)$	1485	1429		
ν_{13}	B_2	$\nu_{as}(C=O) + \nu_{as}(C-O)$	1580	1640	1577	$\nu_{as}(C=O) + \nu_{as}(C-O)$
ν_3	A_1	$\nu_s(C=C) + \delta_s(O-H-O)$ + $\nu_s(C=O)$	1655	1641	1625	$\nu_s(C=C) + \delta_s(O-H-O)$ + $\nu_s(C=O)$
ν_2	A_1	$\delta_s(O-H-O)$	1700	1686	1701	$\nu_s(C=O) + \delta_s(O-H-O)$
ν_{12}	B_2	$\nu_{as}(O-H-O)$		2008		
ν_1	A_1	$\nu_s(C-H)$	2859	2863	3054	$\nu_s(C-H)$
ν_{11}	B_2	$\nu_{as}(C-H)$	2920	2874		

A la lecture de ce tableau, on constate que nos résultats présentent avec les conclusions d'attribution de NAKAMOTO les divergences fondamentales suivantes :

1°/ La vibration symétrique $\nu(\text{C} - \text{H})$ donne naissance à une raie RAMAN polarisée à 3054 cm^{-1} et non dans la région de 2800 cm^{-1} comme signalée par NAKAMOTO.

2°/ D'après NAKAMOTO, la vibration du groupement $\text{C} = \text{O}$ se traduit dans la région de 1700 cm^{-1} par une seule fréquence calculée à 1641 cm^{-1} et trouvée expérimentalement à 1655 cm^{-1} . En ce qui concerne nos résultats, nous avons trouvé dans cette même région deux vibrations symétriques du groupement carbonyle, l'une à 1701 cm^{-1} , l'autre à 1625 cm^{-1} . Ceci est conforme au comportement physico-chimique différent des deux groupements carbonyle de l'ion maléate acide en solution dans l'eau. Cet état de fait ne pouvait en aucune manière être mis en évidence par le calcul de NAKAMOTO, calcul dans lequel les éléments de la matrice G étaient évalués en utilisant les paramètres moléculaires obtenus par l'analyse des résultats de diffraction X qui avaient montré l'équivalence des deux groupements $\text{C} = \text{O}$ de l'ion maléate libre. Dès lors, NAKAMOTO ne pouvait logiquement trouver dans la région des 1700 cm^{-1} qu'une seule fréquence caractéristique du groupement $\text{C} = \text{O}$ alors qu'en réalité il doit exister deux fréquences attribuables aux vibrations symétriques du groupement carboxyle.

3°/ Nous infirmons l'attribution de la bande d'absorption à 695 cm^{-1} à la vibration symétrique ν_8 ; cette bande ne peut être attribuable qu'à la vibration antisymétrique ν_{18} de type B_{21} que nous avons d'ailleurs retrouvée dans les spectres RAMAN à 722 cm^{-1} .

Enfin nous avons pu faire une attribution de la plupart des fréquences de type A_2 et B_1 , non étudiées par NAKAMOTO.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DU MALEATE ACIDE DE POTASSIUM CRISTALLISE

La méthode générale de dénombrement et de classification des raies RAMAN d'un cristal donnée par PLACZEK (¹⁶) et CABANNES (⁷) est applicable chaque fois que l'analyse aux rayons X a permis d'identifier le groupe infini de recouvrement de l'édifice cristallin.

Dans le cas où le cristal contient des ions complexes, tels que l'ion maléate acide $\text{HDOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO}^-$, les éléments de symétrie de la maille se séparent, relativement aux ions complexes, en éléments de symétrie de l'ion qui déterminent la symétrie propre de l'ion dans le cristal et en éléments de symétrie qui font se correspondre entre eux les différents ions de la maille.

En général, la symétrie propre de l'ion complexe à l'intérieur d'un cristal est inférieure à celle que cet ion possède à l'état libre. Cet abaissement de symétrie est dû à l'entourage de l'ion dans le cristal. La déformation qui doit en résulter est en général trop faible pour être mise en évidence par l'étude aux rayons X. En effet, les atomes d'un ion complexe étant étroitement groupés, une certaine imprécision demeure dans la détermination de leurs distances relatives. Par contre, l'étude des spectres de vibration du monocristal peut nous apporter des informations très sûres sur la perturbation des ions par l'entourage cristallin.

Dans le monocristal de maléate acide de potassium, les différents ions $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO}^-$ sont autant de groupements dans lesquels les atomes sont plus étroitement liés entre eux qu'ils ne le sont avec les atomes voisins. On distingue alors dans le spectre RAMAN les fréquences caractéristiques d'un groupement dont les oscillations paraissent, en première approximation, indépendantes de la structure cristalline. Ces fréquences, communes aux ions du cristal et de la solution, sont dites *raies internes* par opposition aux *raies externes* absentes des solutions, qui correspondent à des oscillations de la maille au cours desquelles tous les atomes d'un même ion exécutent un mouvement d'ensemble.

Cette séparation en *raies internes* et *raies externes* est due au fait que les forces unissant les atomes à l'intérieur d'un ion ou d'une molécule (liaisons covalentes) sont d'un ordre de grandeur plus élevé que celui des forces qui unissent entre eux les différents ions ou les différentes molécules et assurent la cohésion du cristal.

VIBRATIONS INTERNES DU MONOCRISTAL

A - ETUDE THEORIQUE -

I - DENOMBREMENT DES OSCILLATIONS FONDAMENTALES -

Le maléate acide de potassium cristallise, rappelons-le, dans le système orthorhombique. Son groupe spatial Pbcm correspond au type de symétrie D_{2h}^{11} avec quatre ions $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO}^-$ par maille.

Nous avons, pour l'ensemble du motif cristallin, $(3N - 3)$ vibrations fondamentales du cristal, N correspondant au nombre total d'atomes présents dans la maille ce qui justifie $(3 \times 48) - 3$ soit 141 vibrations internes et externes.

Les vibrations internes d'un cristal se séparent en ensembles que nous désignons par E_i dont les vibrations ont des fréquences voisines de la fréquence ν_i de l'ion libre. Pour chaque groupement $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO}^-$ libre, nous avons $(3n - 6)$ soit 27 vibrations fondamentales, n étant le nombre d'atomes de l'anion ; la maille renfermant 4 groupements $\text{HOOC} - \text{CH} = \text{CH} - \text{COO}^-$, le nombre de vibrations internes du cristal

dérivant des vibrations fondamentales de l'ion maléate acide en solution est donc de $(3n - 6) \times 4$ soit 108 vibrations internes.

Les *vibrations externes* comprenant les librations et vibrations des centres de gravité sont dénombrées facilement et, dans le cas considéré, on doit obtenir $141 - 108$ soit 33 vibrations externes du cristal.

II - DIVERS TYPES DE VIBRATIONS -

Une vibration interne du cristal provient d'un couplage d'une même vibration de chacun des ions de la maille. Cette vibration de l'ion dans la maille est assez peu perturbée par l'entourage cristallin et les forces de couplage. Sa fréquence est donc voisine de ce qu'elle était dans la vibration correspondante de l'ion libre.

Dans le cas du maléate acide de potassium, pour lequel les vibrations fondamentales de l'ion libre n'ont donné lieu à aucun phénomène de dégénérescence, le classement des vibrations d'un ensemble E_i s'effectuera à partir de la vibration de fréquence ν_i de l'ion libre dont on connaît le type de symétrie. On en déduit la symétrie de la vibration correspondante de l'ion dans le cristal relativement aux éléments de symétrie de cet ion. Les différents couplages de cette vibration entre les ions de la maille sont déterminés par la symétrie des vibrations de l'ensemble de la maille, relativement aux éléments de symétrie du cristal.

De la disposition des éléments de symétrie dans la maille, on déduit qu'il y a un abaissement de symétrie pour l'ion maléate acide lorsque de libre, il devient "fixe" dans le contexte cristallin.

Après avoir rejeté la possibilité d'une symétrie de type C_2 pour l'ion dans le cristal (les éléments de symétrie n'étant pas communs à l'ion et à la maille), nous pouvons raisonnablement admettre le type C_s qui exige un plan de symétrie commun à l'ion et à la maille.

Le tableau VIII donne les caractères de symétrie du groupe C_s .

Nous constatons que le plan de symétrie σ_z que possédait l'ion maléate acide libre dans le type de symétrie C_{2v} , c'est-à-dire en solution, est le seul élément de symétrie conservé lorsque nous examinons l'ion dans la maille cristalline.

Si nous examinons le devenir des différents types de vibrations par passage de la solution au cristal, nous voyons qu'il n'y a plus, pour l'ion dans le cristal, que deux types de mouvements, symétrique ou antisymétrique par rapport au seul élément de symétrie conservé c'est-à-dire au plan σ_z .

Ainsi les vibrations A_1 et B_1 de la solution donnent chacune d'elles une vibration A' alors que les vibrations A_2 et B_2 donnent de même une vibration A'' .

Nous avons donc, pour l'ion dans le cristal, 14 vibrations A' et 13 A'' .

Nous allons voir ce que deviennent ces vibrations lors du dénombrement des oscillations fondamentales de la maille qui doivent respecter le plan de symétrie σ_z commun à l'ion et à la maille et le centre de symétrie de cette dernière.

Le tableau IX donne les caractères de symétrie du groupe D_{2h} .

TABLEAU VIII
GROUPE $C_{1h}(C_s)$

I	II	III	IV		V
σ_z	g	ω_z	Raman $C_x \neq C_y \neq C_z$	Infra-rouge $M_x \neq M_y \neq M_z$	
s	3	2_{xy}	$T_x T_y z$	$P \epsilon_{yz} = \epsilon_{zx} = 0$	A'
a	3	1_z	$T_z R_{xy}$	$D \epsilon_{jj} = \epsilon_{xy} = 0$	A''
	C_1	C_2			

TABLEAU IX
GROUPE D_{2h} (V_h)

I						II										III	IV		V
C_2^z	C_2^x	C_2^y	σ_z	σ_x	σ_y	i	g	ω_x	ω_y	ω_z	α_x	α_y	α_z	ω			Raman $C_x \neq C_y \neq C_z$	Infra-rouge $M_x \neq M_y \neq M_z$	
s	s	s	s	s	s	s	3	2_{yz}	2_{xz}	2_{xy}	1_x	1_y	1_z	0	0	1	$P, jk = 0$	I	A_g
s	s	s	a	a	a	a	3	1_x	1_y	1_z	0	0	0	0	1_z	1_z	I	I	A_u
s	a	a	a	s	s	a	3	2_{yz}	2_{xz}	1_z	1_z	1_z	1_z	1_z	1_z	1_z	I	M_z	B_{1u}
s	a	a	s	a	a	s	3	1_x	1_y	2_{xy}	1_y	1_x	0	0	1_z	1_z	$D, xy \neq 0$	I	B_{1g}
a	a	s	s	s	a	a	3	2_{yz}	1_y	2_{xy}	1_y	1_y	1_y	1_y	2_{xy}	2_{xy}	I	M_y	B_{2u}
a	a	s	a	a	s	s	3	1_x	2_{xz}	1_z	1_z	0	1_x	0	1_x	2_{xy}	$D, zx \neq 0$	I	B_{2g}
a	s	a	s	a	s	a	3	1_x	2_{xz}	2_{xy}	1_x	1_x	1_x	1_x	2_{xy}	2_{xy}	I	M_x	B_{3u}
a	s	a	a	s	a	s	3	2_{yz}	1_y	1_z	0	1_z	1_y	0	1_y	2_{xy}	$D, yz \neq 0$	I	B_{3g}
C_1								C_s	C_s	C_s	C_{2v}	C_{2v}	C_{2v}	D_{2h}	D_{2h}	C_2			

Par couplage dans le cristal, une vibration $s(\sigma_z)$ donne quatre vibrations d'ensemble de la maille de types A_g , B_{1g} , B_{2u} et B_{3u} , une vibration $a(\sigma_z)$ donne quatre vibrations de types A_u , B_{1u} , B_{2g} , B_{3g} .

Seules les vibrations symétriques par rapport au centre i de la maille (A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g}) sont actives en RAMAN. Les 14 vibrations A' de l'ion dans le cristal donneront autant de vibrations de type A_g et autant de vibrations de type B_{1g} dans la maille alors que les 13 vibrations A'' donneront 13 vibrations B_{2g} et 13 vibrations B_{3g} .

Nous donnons dans le tableau X les ensembles de raies RAMAN du cristal prévus théoriquement à partir de la solution.

TABLEAU X

SOLUTION	MONOCRISTAL	
Symétrie de l'ion libre : C_{2v}	Symétrie de l'ion : C_s	Symétrie de la maille : D_{2h}
A_1	A'	$A_g + B_{1g}$ (E_1 à E_{10})
B_1	A'	$A_g + B_{1g}$ (E_{24} à E_{26})
A_2	A''	$B_{2g} + B_{3g}$ (E_{10} à E_{23})
B_2	A''	$B_{2g} + B_{3g}$ (E_{11} à E_{19})

Le tableau XI rend compte du dénombrement des oscillations fondamentales du cristal avec leur répartition suivant les divers types de vibrations.

TABLEAU XI

TYPES	RAMAN	INFRA-ROUGE	TOTAL DES VIBRATIONS	VIBRATIONS INTERNES	VIBRATIONS EXTERNES
A_g	$P \quad \epsilon_{jk} = 0$	I	19	14	5
A_u	I	I	17	13	4
B_{1u}	I	M_z	16	13	3
B_{1g}	$D \quad \epsilon_{xy} \neq 0$	I	19	14	5
B_{2g}	$D \quad \epsilon_{zx} \neq 0$	I	17	13	4
B_{2u}	I	M_y	18	14	4
B_{3g}	$D \quad \epsilon_{yz} \neq 0$	I	17	13	4
B_{3u}	I	M_x	18	14	4
			141	108	33

- Mesure des intensités -

A l'aide du tableau IX, on associe à chaque type de vibration un tenseur de polarisabilité dérivé, les intensités des raies RAMAN produites par la même oscillation fondamentale étant proportionnelles aux carrés des composantes du tenseur correspondant :

- Type A_g -

$$\begin{array}{ccc}
 s(C_2^X), s(C_2^Y), s(C_2^Z) & \epsilon_{xx}^2 & 0 \quad 0 \\
 \epsilon_{jk} = 0 & 0 & \epsilon_{yy}^2 \quad 0 \\
 & 0 & 0 \quad \epsilon_{zz}^2
 \end{array}$$

- Type B_{1g} -

$$\begin{array}{ccc}
 a(C_2^X), a(C_2^Y), s(C_2^Z) & 0 & \epsilon_{xy}^2 \quad 0 \\
 \epsilon_{xy} \neq 0 & \epsilon_{xy}^2 & 0 \quad 0 \\
 & 0 & 0 \quad 0
 \end{array}$$

- Type B_{3g} -

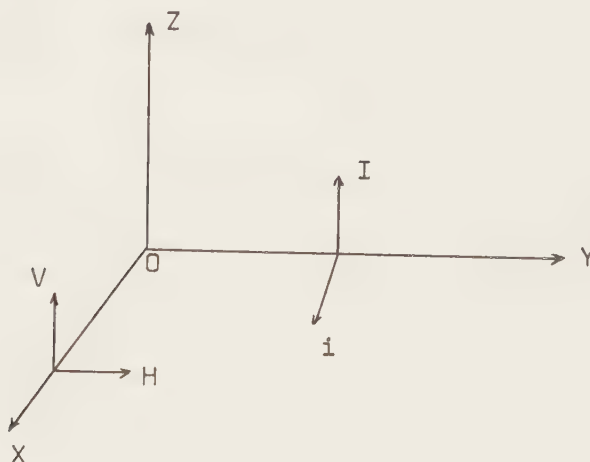
$$\begin{array}{ccc}
 s(C_2^X), a(C_2^Y), a(C_2^Z) & 0 & 0 \quad 0 \\
 \epsilon_{yz} \neq 0 & 0 & 0 \quad \epsilon_{yz}^2 \\
 & 0 & \epsilon_{yz}^2 \quad 0
 \end{array}$$

- Type B_{2g} -

$$\begin{array}{ccc}
 a(C_2^X), s(C_2^Y), a(C_2^Z) & 0 & 0 \quad \epsilon_{zx}^2 \\
 \epsilon_{zx} \neq 0 & 0 & 0 \quad 0 \\
 & \epsilon_{zx}^2 & 0 \quad 0
 \end{array}$$

III - ETUDE THEORIQUE DES DIFFERENTS CAS D'OBSERVATION DU MONOCRISTAL -

L'effet RAMAN du monocrystal de maléate acide de potassium a été étudié en utilisant le montage transversal classique que nous avons décrit dans un précédent chapitre. Soit OXYZ, un trièdre fixe de l'espace : OX est la direction du faisceau incident, OY est la direction d'observation de la lumière diffusée dans le cristal, OZ est un axe vertical.



Le monocrystal étudié étant orthorhombique, nous choisirons les axes OX, OY, OZ respectivement suivant les trois axes binaires du cristal, a, b, c. Ces axes ont une orientation indépendante de la longueur d'onde de la lumière excitatrice. Le cristal peut être disposé de différentes façons par rapport au trièdre fixe OXYZ, chaque orientation correspondant à une étude particulière du cristal. Les 6 dispositions du trièdre Oxyz par rapport au trièdre fixe OXYZ sont représentées par le tableau suivant :

Trièdre fixe i :	XYZ	XYZ	XYZ	XYZ	XYZ	XYZ
Trièdre cristallin	zxy	zyx	xzy	yzx	xyz	yxz
Cas	1	2	3	4	5	6

La lumière incidente peut être soit naturelle, soit polarisée horizontalement ou verticalement. La lumière diffusée, si elle est analysée, donne lieu à deux composantes I et i, respectivement verticale et horizontale.

Appelons $\vec{E}$ le champ électrique de l'onde lumineuse excitatrice, (a) le tenseur de polarisabilité électronique relatif à une oscillation caractérisée par la coordonnée normale q_i . Nous avons, en appelant $\vec{M}$ le moment électrique induit dans le cristal par le champ $\vec{E}$:

$$\vec{M} = (a) \vec{E}$$

avec

$$(a) = (a)_0 + \left(\frac{\partial (a)}{\partial q_i} \right)_0 q_i = (a)_0 + (\epsilon) q_i$$

(ϵ) étant le tenseur dérivé.

Nous avons vu, d'après la théorie classique, que le tenseur $(a)_0$ correspond à la diffusion RAYLEIGH sans changement de fréquence (en négligeant l'effet BRILLOUIN) ; le tenseur $(\epsilon) q_i$ correspond, lui, à la diffusion RAMAN.

Par rapport au système d'axes Oxyz liés au cristal, nous avons :

$$M_x = (a_{0x} + \epsilon_{xx}q)E_x + \epsilon_{xy}qE_y + \epsilon_{xz}qE_z$$

$$M_y = \epsilon_{yx}qE_x + (a_{0y} + \epsilon_{yy}q)E_y + \epsilon_{yz}qE_z$$

$$M_z = \epsilon_{zx}qE_x + \epsilon_{zy}qE_y + (a_{0z} + \epsilon_{zz}q)E_z$$

Nous savons que le tenseur $(a)_0$ ne contribue pas à la diffusion RAMAN, comme cela a été démontré dans la partie théorique. Ne considérons donc que la diffusion RAMAN et définissons le vecteur $\vec{M}$ comme suit :

$$\vec{M} = (\epsilon)q_1\vec{E}$$

soit :

$$\vec{M}_x = \epsilon_{xx}q\vec{E}_x + \epsilon_{xy}q\vec{E}_y + \epsilon_{xz}q\vec{E}_z$$

$$\vec{M}_y = \epsilon_{yx}q\vec{E}_x + \epsilon_{yy}q\vec{E}_y + \epsilon_{yz}q\vec{E}_z$$

$$\vec{M}_z = \epsilon_{zx}q\vec{E}_x + \epsilon_{zy}q\vec{E}_y + \epsilon_{zz}q\vec{E}_z$$

CAS 1.

a) Si nous éclairons en lumière naturelle :

Nous avons :

- Pour le faisceau incident :

$$E_X = 0$$

$$E_Y = E_X \neq 0$$

$$E_Z = E_Y \neq 0$$

- Pour le faisceau diffusé :

$$M_Y = M_X = 0$$

$$M_X = M_Z \neq 0 = \epsilon_{zx} q E_x + \epsilon_{zy} q E_y$$

$$M_Z = M_y \neq 0 = \epsilon_{yx} q E_x + \epsilon_{yy} q E_y$$

L'intensité totale diffusée $I = I_Z + i_X$ est proportionnelle à la somme des carrés de tous les coefficients ϵ , étant donné qu'il n'y a pas de relation de phase entre les deux composantes de la vibration incidente.

$$I = I_Z + i_X = \epsilon_{zx}^2 + \epsilon_{zy}^2 + \epsilon_{yx}^2 + \epsilon_{yy}^2$$

$$\rho = \frac{i_X}{I_Z} = \frac{\epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{zy}^2}{\epsilon_{yx}^2 + \epsilon_{yy}^2}$$

b) Si nous éclairons en lumière polarisée :

- HORIZONTALEMENT (H) -

$$E_Y = E_X \neq 0$$

$$M_Z = M_Y = \epsilon_{yx} q E_X$$

$$M_X = M_Z = \epsilon_{zx} q E_X$$

$$I_1 = \epsilon_{yx}^2 + \epsilon_{zx}^2$$

$$\rho_1 = \frac{\epsilon_{xz}^2}{\epsilon_{xy}^2}$$

- VERTICALEMENT (V) -

$$E_Z = E_Y \neq 0$$

$$E_X = 0$$

$$M_Z = M_Y = \epsilon_{yy} q E_Y$$

$$M_X = M_Z = \epsilon_{zy} q E_Y$$

$$I_2 = \epsilon_{yy}^2 + \epsilon_{zy}^2$$

$$\rho_2 = \frac{\epsilon_{yz}^2}{\epsilon_{yy}^2}$$

Nous déterminerions de la même façon les valeurs de tous les coefficients ϵ dans les différents cas d'où le tableau XII.

TABLEAU XII

CAS	Intensités diffusées	Rayonnement incident		
		polarisé H	polarisé V	Lumière naturelle
1	i	ϵ_{xz}^2	ϵ_{yz}^2	$\epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{yz}^2$
	I	ϵ_{xy}^2	ϵ_{yy}^2	$\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{yy}^2$
2	i	ϵ_{yz}^2	ϵ_{xz}^2	$\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{xz}^2$
	I	ϵ_{xy}^2	ϵ_{xx}^2	$\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xx}^2$
3	i	ϵ_{xz}^2	ϵ_{xy}^2	$\epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{xy}^2$
	I	ϵ_{yz}^2	ϵ_{yy}^2	$\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{yy}^2$
4	i	ϵ_{yz}^2	ϵ_{xy}^2	$\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{xy}^2$
	I	ϵ_{xz}^2	ϵ_{xx}^2	$\epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{xx}^2$
5	i	ϵ_{xy}^2	ϵ_{xz}^2	$\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{xz}^2$
	I	ϵ_{yz}^2	ϵ_{zz}^2	$\epsilon_{yz}^2 + \epsilon_{zz}^2$
6	i	ϵ_{xy}^2	ϵ_{yz}^2	$\epsilon_{xy}^2 + \epsilon_{yz}^2$
	I	ϵ_{xz}^2	ϵ_{zz}^2	$\epsilon_{xz}^2 + \epsilon_{zz}^2$

- Facteur de dépolariisation -

Par définition, le facteur de dépolariisation, directement atteint par l'expérience, est le rapport $\rho = i/I$.

En ce qui concerne les cristaux orthomrhombiques, les facteurs de dépolariisation sont nuls ou infinis. Cela est dû au fait que l'on étudie la diffusion à 90° du faisceau lumineux incident et que les axes binaires du cristal sont parallèles aux axes OX, OY, OZ du trièdre fixe, qui sont aussi les directions principales du montage optique. A chaque type de raie correspondra un facteur de dépolariisation caractéristique. L'utilisation des tableaux d'intensité pour chaque type de raie et du tableau XII donnant les intensités diffusées suivant l'orientation du cristal et suivant la polarisation de la lumière incidente conduit aux résultats suivants pour les facteurs de dépolariisation :

a) EN LUMIERE NATURELLE

Type de mouvements \ Cas	1	2	3	4	5	6
A_g	0	0	0	0	0	0
B_{1g}	0	0	∞	∞	∞	∞
B_{3g}	∞	∞	0	∞	0	∞
B_{2g}	∞	∞	∞	0	∞	∞

b) EN LUMIERE POLARISEE

TYPE DE MOUVEMENTS	CAS 1		CAS 2		CAS 3		CAS 4		CAS 5		CAS 6	
	H	V	H	V	H	V	H	V	H	V	H	V
A_g	Int	0	Int	0	Int	0	Int	0	Int	0	Int	0
B_{1g}	0	Int	0	Int	Int	∞	Int	∞	∞	Int	∞	Int
B_{3g}	Int	∞	∞	Int	0	Int	∞	Int	0	Int	Int	∞
B_{2g}	∞	Int	Int	∞	∞	Int	0	Int	Int	∞	0	Int

Le facteur de dépolarisation permet de connaître le caractère de symétrie de la vibration. Si le facteur de dépolarisation d'une raie RAMAN, en lumière naturelle ou en lumière polarisée verticalement est toujours nul, quel que soit le cas d'observation du cristal, la raie est produite par un mouvement de type A_g , dit totalement symétrique. Les mouvements de types B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} sont dits antisymétriques.

B - E T U D E E X P E R I M E N T A L E -

Le monocristal a été obtenu par nos soins. Après des cristallisations successives destinées à purifier le produit, nous avons opéré par refroidissement très lent d'une solution aqueuse saturée de maléate acide de potassium. Après repérage des trois axes, nous avons poli les faces suivant ceux-ci.

I - R E S U L T A T S -

a) Etude en lumière naturelle

L'étude, en lumière naturelle, des 6 cas d'observation du monocristal prévus par la théorie nous a permis de mettre en évidence dans ce dernier les ensembles E_1 correspondant aux vibrations ν_1 de l'ion libre.

Les fréquences et les facteurs de dépolarisation des raies RAMAN du monocristal sont répertoriés dans le tableau XIII.

SOLUTION			MONOCRISTAL - LUMIERE NATURELLE									
Schémas Vibration	Types	Fréquences (cm ⁻¹)	Fréquences (cm ⁻¹)	Facteurs de dépolarisation						Types	Ensemble	
				Cas 1	Cas 2	Cas 3	Cas 4	Cas 5	Cas 6			
ν_{10}	A ₁	295	261 263	0 0	0 0	0 0	0 ∞	- -	- ∞	A _g B _{1g}	E ₁₀	
ν_{23}	A ₂	245	304 305	∞ ∞	∞ ∞	0 ∞	∞ 0	- -	- 0	B _{3g} B _{2g}	E ₂₃	
ν_{27}	B ₁	380	369 -	- -	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -	A _g B _{1g}	E ₂₇	
ν_{19}	B ₂	426	398 414	∞ -	- -	- -	- ∞	- -	0 ∞	B _{2g} B _{3g}	E ₁₉	
ν_9	A ₁	577	548 597	0 0	0 -	0 ∞	0 -	- -	0 -	A _g B _{1g}	E ₉	
ν_{22}	A ₂	492	583 -	- -	∞ -	0 -	∞ -	- -	- -	B _{3g} B _{2g}	E ₂₂	
ν_8	A ₁	-	665 669	- -	0 0	- 0	∞ 0	- 0	∞ -	B _{1g} A _g	E ₈	
ν_{26}	B ₁	-	686 -	0 -	0 -	0 -	0 -	0 -	- -	A _g B _{1g}	E ₂₆	
ν_{18}	B ₂	722	697 709	∞ ∞	- -	∞ -	- -	- -	- -	B _{2g} B _{3g}	E ₁₈	
ν_{21}	A ₂	-	814 837	- ∞	∞ ∞	- ∞	- 0	∞ -	0 -	B _{2g} B _{3g}	E ₂₁	
ν_{25}	B ₁	847	818 -	- -	0 -	- -	0 -	0 -	- -	A _g B _{1g}	E ₂₅	

ν_7	A_1	889	901 915	0	0	0	0	0	0	0	0	B_{1g} A_{1g}	E_7
ν_{17}	B_2	810	947 -	-	-	8	0	-	-	-	-	B_{3g} B_{2g}	E_{17}
ν_{20}	A_2	1003	1005 1009	8	8	8	8	0	8	-	0	B_{3g} B_{2g}	E_{20}
ν_{24}	B_1	-	1020 -	0	-	0	8	-	8	-	-	B_{1g} A_{1g}	E_{24}
ν_{16}	B_2	1078	1060 1143	8	8	8	-	0	-	-	-	B_{2g} B_{3g}	E_{16}
ν_6	A_1	1214	1207 1210	0	0	0	0	-	0	0	0	A_{2g} B_{1g}	E_6
ν_5	A_1	1393	1384 1388	0	0	0	0	8	0	0	-	A_{2g} B_{1g}	E_5
ν_{15}	B_2	1328	1385 -	8	-	8	0	-	8	-	-	B_{3g} B_{2g}	E_{15}
ν_4	A_1	1445	1479 -	0	-	-	-	-	-	-	0	A_{2g} B_{1g}	E_4
ν_{13}	B_2	1577	1587 1611	-	-	8	-	-	0	8	-	B_{2g} B_{3g}	E_{13}
ν_3	A_1	1625	1593 1620	0	0	0	-	0	-	-	-	B_{1g} A_{1g}	E_3
ν_2	A_1	1701	1708 -	0	-	0	-	-	0	-	0	A_{2g} B_{1g}	E_2
ν_{12}	B_2	-	1715 1715	-	8	8	8	-	0	8	-	B_{2g} B_{3g}	E_{12}
ν_{11}	B_2	-	2866 -	8	-	8	-	-	8	-	-	B_{3g} B_{2g}	E_{11}
ν_1	A_1	3054	3056 3060	0	0	0	0	8	0	-	-	A_{2g} B_{1g}	E_1

De la lecture et de l'analyse du tableau XIII, il ressort que nous pouvons proposer comme vibrations internes du cristal, se séparant en ensembles, les fréquences suivantes :

261 cm^{-1} et 263 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{10}
 304 cm^{-1} et 305 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{23}
 369 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{27} n'a pu être mise en évidence)
 398 cm^{-1} et 414 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{19}
 548 cm^{-1} et 597 cm^{-1} constituant l'ensemble E_9
 583 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{22} n'a pu être mise en évidence)
 665 cm^{-1} et 669 cm^{-1} constituant l'ensemble E_8
 686 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{26} n'a pu être mise en évidence)
 697 cm^{-1} et 709 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{18}
 814 cm^{-1} et 837 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{21}
 818 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{25} n'a pu être mise en évidence)
 901 cm^{-1} et 915 cm^{-1} constituant l'ensemble E_7
 947 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{17} n'a pu être mise en évidence)
 1005 cm^{-1} et 1009 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{20}
 1020 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{24} n'a pu être mise en évidence)
 1060 cm^{-1} et 1143 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{16}
 1207 cm^{-1} et 1210 cm^{-1} constituant l'ensemble E_6
 1384 cm^{-1} et 1388 cm^{-1} constituant l'ensemble E_5
 1385 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{15} n'a pu être mise en évidence)
 1479 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_4 n'a pu être mise en évidence)
 1587 cm^{-1} et 1611 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{13}
 1593 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} constituant l'ensemble E_3
 1708 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_2 n'a pu être mise en évidence)
 1715 cm^{-1} et 1715 cm^{-1} constituant l'ensemble E_{12}
 2866 cm^{-1} (la 2^{ème} raie de l'ensemble E_{11} n'a pu être mise en évidence)
 3056 cm^{-1} et 3060 cm^{-1} constituant l'ensemble E_1 .

Ayant déterminé les ensembles de raies et les divers types de vibrations, nous nous sommes proposés d'évaluer les tenseurs d'intensité correspondant respectivement à ces vibrations. Afin de chiffrer avec davantage de certitude ces divers tenseurs, nous avons jugé nécessaire de compléter nos recherches par l'étude en lumière polarisée.

b) Etude en lumière polarisée

Cette étude ayant le grand avantage de faire apparaître, dans un spectre donné (i ou I), des raies ou bandes appartenant à un seul et même type de symétrie, nous avons déterminé les spectres RAMAN du maléate acide de potassium, en lumière polarisée horizontalement et verticalement, dans certains cas d'orientation du monocristal.

Les résultats expérimentaux obtenus en lumière incidente polarisée sont rassemblés dans le tableau XIV.

SOLUTION				MONOCRISTAL - LUMIERE POLARISEE									
Schémas Vibration	Types	Fréquences (cm ⁻¹)	Fréquences (cm ⁻¹)	Facteurs de dépolariisation						Types	Ensemble		
				Cas 1 V.	Cas 2 H.	Cas 2 V.	Cas 5 V.	Cas 6 V.					
ν ₁₀	A ₁	295	261 263	- I	I O	O I	O I	O I		A _g B _{1g}	E ₁₀		
ν ₂₃	A ₂	245	304 305	- I	∞ I	I -	I -	- I		B _{3g} B _{2g}	E ₂₃		
ν ₂₇	B ₁	380	369 -	O I	I -	O I	O I	O I		A _g B _{1g}	E ₂₇		
ν ₁₉	B ₂	426	398 414	I -	I ∞	∞ I	- I	I -		B _{2g} B _{3g}	E ₁₉		
ν ₉	A ₁	577	548 597	O I	I O	O I	O I	O I		A _g B _{1g}	E ₉		
ν ₂₂	A ₂	492	583 -	- I	∞ I	I -	I -	- I		B _{3g} B _{2g}	E ₂₂		
ν ₈	A ₁	-	665 669	I O	- I	I O	I O	I -		B _{1g} A _g	E ₈		
ν ₂₆	B ₁	-	686 -	- I	I -	O I	O I	- -		A _g B _{1g}	E ₂₆		
ν ₁₈	B ₂	722	697 709	I ∞	I ∞	∞ I	- I	I -		B _{2g} B _{3g}	E ₁₈		
ν ₂₁	A ₂	-	814 837	I -	I -	∞ I	- I	I -		B _{2g} B _{3g}	E ₂₁		
ν ₂₅	B ₁	847	818 -	- I	I -	O I	O I	O I		A _g B _{1g}	E ₂₅		
			901	I	O	I	I	I		B _{1g}			

ν_{17}	B_2	810	947 -	- I	∞ I	I -	I -	- I	B_{3g} B_{2g}	E_{17}
ν_{20}	A_2	1003	1005 1009	- I	∞ I	I ∞	I -	- I	B_{3g} B_{2g}	E_{20}
ν_{24}	B_1	-	1020 -	I -	0 I	I -	I -	I -	B_{1g} A_g	E_{24}
ν_{16}	B_2	1078	1060 1143	I ∞	I -	∞ I	- I	I -	B_{2g} B_{3g}	E_{16}
ν_6	A_1	1214	1207 1210	0 I	I 0	0 I	0 I	0 I	A_g B_{1g}	E_6
ν_5	A_1	1393	1384 1388	0 I	I 0	0 I	0 I	0 I	A_g B_{1g}	E_5
ν_{15}	B_2	1328	1385 -	- I	∞ I	I -	I -	- I	B_{3g} B_{2g}	E_{15}
ν_4	A_1	1445	1479 -	0 I	I -	- I	- I	0 I	A_g B_{1g}	E_4
ν_{13}	B_2	1577	1587 1611	I -	I -	- I	- I	I -	B_{2g} B_{3g}	E_{13}
ν_3	A_1	1625	1593 1620	I 0	0 I	I 0	I 0	I 0	B_{1g} A_g	E_3
ν_2	A_1	1701	1708 -	- I	I -	- I	0 I	0 I	A_g B_{1g}	E_2
ν_{12}	B_2	-	1715 1715	I -	I -	- I	- I	I -	B_{2g} B_{3g}	E_{12}
ν_{11}	B_2	-	2866 -	- I	- I	I -	I -	- I	B_{3g} B_{2g}	E_{11}
ν_1	A_1	3054	3056 3060	- I	I 0	I I	0 I	0 I	A_g B_{1g}	E_1

II - ETUDE PARTICULIERE DES ENSEMBLES -

Nous allons examiner successivement les différents ensembles mis en évidence dans les spectres RAMAN du monocristal que nous classerons en fonction de leur provenance à partir des divers types de vibrations (A_1 , B_1 , A_2 , B_2) trouvés dans la solution.

Les ensembles E_1 à E_{10} d'une part, E_{24} à E_{27} d'autre part, provenant respectivement des vibrations A_1 et B_1 sont constitués, pour chacun d'entre eux, par deux raies : une de type A_g , l'autre de type B_{1g} .

Les ensembles E_{20} à E_{23} d'une part, E_{11} à E_{19} d'autre part, provenant respectivement des vibrations A_2 et B_2 , sont constitués par deux raies : une de type B_{2g} , l'autre de type B_{3g} .

Pour chiffrer le tenseur d'intensité des différentes raies, nous avons choisi comme référence la raie 305 cm^{-1} que nous avons attribuée à une vibration de type B_{2g} (ensemble E_{23}). Cette raie est présente dans les différents cas d'étude et nous lui avons donné arbitrairement une valeur d'intensité égale à 10.

ENSEMBLES PROVENANT DES VIBRATIONS A_1 ET B_1 DE L'ION LIBRE.

- Ensemble E_1 -

La raie RAMAN, de type A_1 , trouvée à 3054 cm^{-1} dans la solution aqueuse de maléate acide de potassium et attribuée à la vibration $\nu(\text{C} - \text{H})$ doit donner théoriquement un ensemble de deux raies A_g et B_{1g} dans le monocristal.

On observe effectivement deux raies : l'une à 3056 cm^{-1} , l'autre à 3060 cm^{-1} .

La raie 3056 cm^{-1} , présentant des facteurs de dépolarisation nuls pour les quatre premiers cas d'étude en lumière naturelle, appartient au type A_g .

Nos mesures nous ont permis de lui attribuer le tenseur d'intensité suivant :

$$T_{3056 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 2,5 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 8 \end{vmatrix}$$

Nous n'avons pu déceler la raie 3060 cm^{-1} que dans les trois premiers cas d'étude en lumière naturelle. Elle présente respectivement des facteurs de dépolarisation nuls pour les cas 1 et 2 et infini pour le cas 3. Il s'agit bien d'une vibration B_{1g} .

Le tenseur d'intensité correspondant paraît être le suivant :

$$T_{3060 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 2 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_2 -

L'ensemble E_2 doit théoriquement provenir de la raie RAMAN 1701 cm^{-1} , trouvée en solution aqueuse, et être constitué de deux raies : une du type A_g , l'autre du type B_{1g} .

La vibration ν_2 de l'ion en solution a été attribuée au couplage de la vibration de déformation $\delta(\text{O} - \text{H} - \text{O})$ et de la vibration de valence $\nu(\text{C} = \text{O})$.

Dans cet ensemble E_2 , nous n'avons mis en évidence que la fréquence 1708 cm^{-1} . En lumière naturelle, dans les trois derniers cas d'étude (4 - 5 - 6), les facteurs de dépolarisation sont nuls alors que cette raie est très faible ou indiscernable dans les trois premiers cas (1 - 2 - 3). La fréquence 1708 cm^{-1} correspond à une vibration symétrique de type A_g . Cette attribution se trouve confirmée par la valeur $\rho = 0$ trouvée pour cette fréquence dans les cas 5 et 6 en lumière polarisée verticalement. Dans ces deux cas, nous noterons que la direction de polarisation du faisceau incident est parallèle à la liaison $\text{O} - \text{H} - \text{O}$.

Nos mesures nous ont permis de donner le tenseur d'intensité de cette raie :

$$T_{1708 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0,6 & 0 & 0 \\ 0 & 0,5 & 0 \\ 0 & 0 & 121 \end{vmatrix}$$

L'ordre de grandeur très important du tenseur dérivé ϵ_{zz}^2 , comparativement aux deux autres, ϵ_{xx}^2 et ϵ_{yy}^2 , traduit la position privilégiée et particulière des ions maléate acide dans la maille. Nous savons en effet que les liaisons $\text{C} = \text{C}$ et $\text{O} - \text{H} - \text{O}$ sont parallèles à l'axe c de la maille et les liaisons $\text{C} = \text{O}$ ne s'écartent que très légèrement de cette direction c .

Le tenseur dérivé ϵ_{zz}^2 ne peut être chiffré que par l'étude des cas 4 et 6 en lumière polarisée verticalement. Dans ces deux cas, la direction de polarisation du faisceau incident étant parallèle à c , il est normal de trouver une exaltation de l'intensité pour la fréquence intéressant les liaisons $O - H - O$ et $C = O$.

Dans cet ensemble, nous avons vu que seule la raie de type A_g est discernable. Les raies les plus intenses des spectres RAMAN sont d'ailleurs généralement dues aux oscillations fondamentales totalement symétriques. C'est, en effet, dans ces oscillations que les conditions de symétrie permettent au plus grand nombre de composantes du tenseur de polarisabilité de subir des variations.

- Ensemble E_3 -

La fréquence $\nu_3 = 1625 \text{ cm}^{-1}$ de l'ion libre, de type A_1 , correspond au couplage des trois vibrations $\nu(C = C)$, $\delta(O - H - O)$ et $\nu(C = O)$.

Les deux raies 1620 cm^{-1} et 1593 cm^{-1} appartiennent à l'ensemble correspondant.

La raie trouvée à 1593 cm^{-1} a une intensité faible que nous n'avons pu mesurer avec certitude. Dans les deux premiers cas étudiés en lumière naturelle, les facteurs de dépolarisation sont nuls et nous avons pu classer cette fréquence parmi les vibrations de type B_{1g} . Cette attribution se trouve confirmée par la valeur nulle du facteur de dépolarisation pour le cas 2, étudié en lumière polarisée horizontalement.

En ce qui concerne la fréquence 1620 cm^{-1} , les facteurs de dépolarisation de la raie correspondante sont nuls dans tous les cas d'étude en lumière naturelle, excepté le cas 4 où cette vibration n'est pas discernable.

En lumière polarisée verticale, $\rho = 0$ pour les 4 cas étudiés (1 - 2 - 5 - 6). Nous pouvons donc, sans le moindre doute, classer cette fréquence parmi les vibrations symétriques de type A_g .

Nos mesures nous ont permis d'établir que le tenseur d'intensité de la raie 1620 cm^{-1} est :

$$T_{1620\text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 1,1 & 0 & 0 \\ 0 & 0,9 & 0 \\ 0 & 0 & 37 \end{vmatrix}$$

Pour des raisons identiques à celles invoquées précédemment, il est normal de trouver, pour ϵ_{zz}^2 , une valeur très nettement supérieure à celles de ϵ_{xx}^2 et ϵ_{yy}^2 .

- Ensemble E_4 -

L'ensemble E_4 provient de la vibration $\nu_4 = 1445\text{ cm}^{-1}$ trouvée dans l'ion *libre* et attribuée au couplage des vibrations de valence intéressant les liaisons $C=O$, $C-C$ et $C=C$.

Cet ensemble doit comprendre une raie de type A_g et une raie de type B_{1g} .

Nous n'avons mis en évidence dans cet ensemble que la fréquence 1479 cm^{-1} . En lumière naturelle, ainsi qu'en lumière polarisée verticale, les facteurs de dépolarisation de cette raie sont nuls ou approximativement dans les cas d'étude 1 et 6. Cette fréquence correspond bien à une vibration symétrique A_g .

Nos mesures ont permis de chiffrer le tenseur d'intensité de cette raie.

$$T_{1479 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0,6 & 0 & 0 \\ 0 & 0,8 & 0 \\ 0 & 0 & 18 \end{vmatrix}$$

Le déséquilibre des tenseurs dérivés en faveur de ϵ_{zz}^2 peut être interprété comme précédemment. L'absence de la raie B_{1g} correspondante est tout aussi explicable, en raison d'une moindre symétrie de cette dernière oscillation.

- Ensemble E_5 -

Dans le spectre de la solution de maléate acide de potassium, nous avons trouvé une fréquence fondamentale $\nu_5 = 1393 \text{ cm}^{-1}$ que nous avons attribuée au couplage des vibrations de valence $\nu(C - C) + \nu(C - O) + \nu(C = O)$.

Dans le cristal, il lui correspond, après couplage des vibrations des ions de la maille, un ensemble de deux raies : l'une forte à 1384 cm^{-1} , l'autre faible à 1388 cm^{-1} . Etant données les valeurs très voisines de ces deux fréquences, la séparation n'a été possible que grâce aux spectres obtenus en lumière polarisée.

Dans les 6 cas d'étude, en lumière naturelle, ainsi que dans les 4 cas étudiés en lumière polarisée verticale, les facteurs de dépolarisation de la raie 1384 cm^{-1} sont nuls. Cette fréquence correspond à une vibration symétrique de type A_g .

Nos mesures nous ont permis de donner le tenseur d'intensité de cette raie :

$$T_{1384 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 6 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 183 \end{vmatrix}$$

Pour la raie 1388 cm^{-1} , les facteurs de dépolarisation sont nuls dans l'étude en lumière naturelle, pour les cas 1 et 2 et infini pour le cas 3. Il s'agit donc d'une vibration de type B_{1g} , attribution qui a pu être confirmée par le facteur $\rho = 0$ trouvé pour le cas 2 étudié en lumière polarisée horizontalement.

Nous avons pu chiffrer le tenseur d'intensité de cette raie :

$$T_{1388 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 1,3 & 0 \\ 1,3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_6 -

La fréquence $\nu_6 = 1214 \text{ cm}^{-1}$ trouvée dans la solution serait due à une vibration de déformation de la liaison C - H éthylénique. L'ensemble correspondant est constitué, dans le cristal, par des raies trouvées à 1207 et 1210 cm^{-1} .

La raie 1207 cm^{-1} présente des facteurs ρ ayant des valeurs nulles ou approximativement nulles pour tous les cas étudiés, soit en lumière naturelle, soit en lumière polarisée verticalement. Il s'agit donc d'une vibration totalement symétrique, c'est-à-dire de type A_g .

Nous avons pu chiffrer le tenseur d'intensité de cette fréquence :

$$T_{1207 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 1,4 & 0 & 0 \\ 0 & 9 & 0 \\ 0 & 0 & 35 \end{vmatrix}$$

La raie 1210 cm^{-1} présente, en lumière naturelle, des facteurs de dépolarisation nuls pour les cas 1 et 2 et infini dans le cas 4. En lumière polarisée horizontalement, pour le cas 2, nous trouvons $\rho = 0$, ce qui confirme l'appartenance de cette vibration au type B_{1g} .

Nos mesures d'intensité nous permettent d'attribuer à cette raie le tenseur suivant :

$$T_{1210 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 1,3 & 0 \\ 1,3 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_7 -

L'ensemble E_7 correspond à la fréquence ν_7 de la solution (889 cm^{-1}) attribuée à l'association des 2 vibrations de valence $\nu(\text{C} - \text{C})$ et $\nu(\text{C} = \text{C})$. Cet ensemble comprend deux raies ayant pour valeurs respectives 901 et 915 cm^{-1} .

La fréquence 901 cm^{-1} a une intensité faible et, de ce fait, nous n'avons pu la mesurer, en raison de la trop grande imprécision. Les facteurs de dépolarisation de cette raie ont une valeur nulle pour le cas 1 et infini pour les cas 3 et 4, en ce qui concerne l'étude en lumière naturelle. Cette vibration appartient donc au type B_{1g} , attribution confirmée par la valeur $\rho = 0$, trouvée dans l'étude du cas 2, en lumière polarisée horizontalement.

La raie 915 cm^{-1} par contre est *forte*. Ses facteurs de dépolarisation sont nuls dans tous les cas étudiés, tant en lumière naturelle qu'en lumière polarisée verticalement. Cette raie traduit donc une vibration symétrique de type A_g et nos mesures d'intensité nous ont permis de lui attribuer le tenseur suivant :

$$T_{915 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 8 & 0 & 0 \\ 0 & 3,5 & 0 \\ 0 & 0 & 55 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_8 -

Nous avons signalé, dans le spectre RAMAN de la solution de maléate acide de potassium, l'absence d'une fréquence qui correspondrait à la vibration que NAKAMOTO et ses collaborateurs ont trouvée dans le spectre INFRA-ROUGE à 695 cm^{-1} (λ_8). Ces derniers, par l'emploi de potentiels du type UREY-BRADLEY, avaient calculé théoriquement cette même fréquence à 685 cm^{-1} et l'avaient attribuée à l'association de la vibration de déformation du pseudo-cycle et de la vibration de valence symétrique $\nu(O - H - O)$. Cette oscillation fondamentale, de type A_1 , apparaît manifestement dans le cristal pour donner l'ensemble E_8 qui comprend deux raies à 665 et 669 cm^{-1} .

La raie 665 cm^{-1} est très faible. Les facteurs ρ de cette raie étant nul dans le cas 2 et infinis dans les cas 4 et 6, dans l'étude en lumière naturelle, il s'agit bien d'une oscillation de type B_{1g} et nous n'avons pu lui attribuer de tenseur d'intensité.

La raie 669 cm^{-1} présente des facteurs de dépolarisation nuls dans les cas 2, 3, 4 et 5 étudiés en lumière naturelle, ainsi que dans les cas 1, 2 et 5 en lumière polarisée verticalement. Elle correspond, sans nul doute, à une oscillation totalement symétrique de type A_g .

- Ensemble E_9 -

Cet ensemble provient de la fréquence $\nu_9 = 577 \text{ cm}^{-1}$, trouvée en solution, qui serait due à l'association de deux fréquences de déformation intéressant la liaison $C=O$ et le pseudo-cycle formé par l'ion. Nous observons deux raies, l'une à 548 cm^{-1} , l'autre à 597 cm^{-1} .

La raie 548 cm^{-1} présente des facteurs $\rho = 0$ dans les cas 1, 2, 3, 4 et 6 étudiés en lumière naturelle, ainsi que dans tous les cas étudiés en lumière polarisée verticalement. Cette raie traduit donc indiscutablement une oscillation totalement symétrique A_g dont on a pu chiffrer le tenseur d'intensité.

$$T_{548 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 8 & 0 & 0 \\ 0 & 4,5 & 0 \\ 0 & 0 & 55 \end{vmatrix}$$

La raie 597 cm^{-1} présente en lumière naturelle un facteur de dépolarisation nul dans le cas 1 et infini dans le cas 3, alors qu'en lumière polarisée horizontalement, $\rho = 0$ dans le cas 2. Cette raie étant faible, nous n'avons pu chiffrer son intensité.

- Ensemble E_{10} -

La fréquence ν_{10} , trouvée à 295 cm^{-1} dans la solution, rend compte de l'association de la vibration de valence $\nu(O-H-O)$ et de la vibration de déformation $\delta(C=O)$.

Nous observons, dans les spectres RAMAN du monocristal, deux raies, 261 et 263 cm^{-1} , qui constituent l'ensemble correspondant E_{10} .

Pour la raie 261 cm^{-1} , on trouve un facteur $\rho = 0$ dans les cas 1, 2, 3 et 5 étudiés en lumière naturelle. Cette oscillation est donc du type A_g , attribution confirmée par les valeurs $\rho = 0$ trouvées dans l'étude des cas 2, 5 et 6, en lumière polarisée verticalement.

Nos mesures nous ont permis d'établir le tenseur d'intensité de cette raie :

$$T_{261 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 13 & 0 & 0 \\ 0 & 15 & 0 \\ 0 & 0 & 70 \end{vmatrix}$$

La raie 263 cm^{-1} , dont les facteurs de dépolarisation sont respectivement nuls pour les cas 1 et 2 et infinis pour les cas 4 et 6 étudiés en lumière naturelle, appartient au type B_{1g} , ce que confirme la valeur $\rho = 0$ trouvée dans le cas 2 étudié en lumière polarisée horizontalement. Malgré sa faible intensité, nous avons tenté de chiffrer cette dernière, ce qui nous a donné le tenseur suivant :

$$T_{263 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 6 & 0 \\ 6 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_{24} -

Nous avons vu, dans l'étude de l'ion maléate acide *libre*, que la vibration fondamentale ν_{24} , de type B_1 , absente dans les spectres de diffusion, paraissait se situer aux environs de 1025 cm^{-1} et correspondre à une vibration de déformation de la liaison O - H - O. Selon NAKAMOTO, cette oscillation pourrait être masquée, dans l'absorption INFRA ROUGE, par la vibration 1078 cm^{-1} .

Dans les spectres du monocristal, nous avons identifié une raie très faible qui semble appartenir à l'ensemble correspondant E_{24} . En effet, cette raie, présentant une valeur $\rho = 0$ pour le cas 2 étudié en lumière polarisée horizontalement, correspond à une oscillation du type B_{1g} .

Nous n'avons pu chiffrer le tenseur d'intensité de cette raie.

- Ensemble E_{25} -

Dans le spectre de la solution, nous avons trouvé une fréquence fondamentale $\nu_{25} = 847 \text{ cm}^{-1}$, de type B_1 .

En accord avec NAKAMOTO, nous avons attribué cette vibration à un mouvement de la liaison C - H hors du plan de l'ion.

Dans l'ensemble correspondant, nous n'avons mis en évidence que la fréquence 818 cm^{-1} .

Les facteurs de dépolarisation de cette raie sont nuls pour les cas 2, 4 et 5 étudiés en lumière naturelle, de même pour les cas 2, 5 et 6 en lumière polarisée verticalement. Cette vibration appartient au type A_g et son tenseur d'intensité mesuré est le suivant :

$$T_{818 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 4 & 0 & 0 \\ 0 & 0,8 & 0 \\ 0 & 0 & 60 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_{26} -

La vibration fondamentale ν_{26} , de type B_1 , est absente dans le spectre RAMAN de la solution de maléate acide de potassium.

Dans l'ensemble correspondant du monocristal, nous n'avons pu discerner qu'une raie à 686 cm^{-1} . Cette dernière appartient au type A_g , les facteurs de dépolarisation s'avérant nuls dans les cinq premiers cas étudiés en lumière naturelle ainsi que dans les cas 2 et 5 étudiés en lumière polarisée verticalement.

Les mesures d'intensité ont donné pour cette raie le tenseur suivant :

$$T_{686 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 7 & 0 & 0 \\ 0 & 6 & 0 \\ 0 & 0 & 60 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_{27} -

Cet ensemble provient de la vibration fondamentale ν_{27} de l'ion libre, trouvée à 380 cm^{-1} dans la solution.

Cette fréquence, de type B_1 , rend compte du mouvement de la liaison $C=O$ hors du plan de l'ion.

Dans le monocristal, nous n'avons mis en évidence que la fréquence 369 cm^{-1} . Les facteurs de dépolarisation de cette raie sont nuls dans les cas 2,3, 4, 5 et 6 étudiés en lumière naturelle, de même que dans les cas 1,2, 5 et 6 en lumière polarisée verticalement.

Cette raie correspond à une vibration symétrique de type A_g .
 Nous avons pu mesurer son tenseur d'intensité :

$$T_{369 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 13 & 0 & 0 \\ 0 & 11 & 0 \\ 0 & 0 & 65 \end{vmatrix}$$

Dans les ensembles $A_g + B_{1g}$ que nous venons d'examiner, nous constatons que les oscillations symétriques du type A_g sont toujours les plus intenses. Ceci est conforme à la théorie et à ce que l'on peut communément observer en spectrographie RAMAN.

Dans l'étude du monocristal de maléate acide de potassium et pour les oscillations du type A_g , le terme ϵ_{zz}^2 est toujours beaucoup plus grand que les autres (ϵ_{xx}^2 et ϵ_{yy}^2). Ceci confirme qu'en raison de la position particulière des 4 ions dans la maille, les variations de polarisabilité de chacun d'eux se font surtout dans la direction parallèle à l'axe c de la maille.

ENSEMBLES PROVENANT DES VIBRATIONS A_2 ET B_2 DE L'ION LIBRE.

- Ensemble E_{20} -

Cet ensemble provient de la fréquence ν_{20} , de type A_2 , trouvée dans la solution. On observe deux raies, l'une à 1009 cm^{-1} et l'autre à 1005 cm^{-1} .

Pour la raie 1005 cm^{-1} , nous avons trouvé $\rho = \infty$ dans les cas 1, 2 et 4, et $\rho = 0$ pour le cas 3 en lumière naturelle, tandis que ρ est égal à l'infini pour le cas 2 étudié en lumière polarisée horizontalement. Il s'agit bien d'une oscillation B_{3g} , à laquelle nous avons pu attribuer le tenseur d'intensité suivant :

$$T_{1005 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 \end{vmatrix}$$

La raie 1009 cm^{-1} présente un facteur de dépolarisation infini pour les trois premiers cas, et nul pour les cas 4 et 6 dans l'étude en lumière naturelle. Le facteur $\rho = \infty$, dans le cas 2 en lumière polarisée verticalement, confirme l'appartenance de cette vibration au type B_{2g} . L'intensité trop faible de cette raie n'a pu permettre des mesures variables.

- Ensemble E_{2i} -

Nous avons signalé, dans l'étude de la solution aqueuse de maléate acide de potassium, l'absence, parmi les vibrations de type A_2 , de l'oscillation ν_{21} . Toutefois, l'ensemble $B_{2g} + B_{3g}$, retrouvé à 814 et 837 cm^{-1} , dans le cristal, paraît provenir de cette vibration. Aucune fréquence voisine de ces valeurs n'a été retrouvée par spectrophotométrie INFRA ROUGE.

La raie 814 cm^{-1} présente, en lumière naturelle, des facteurs de dépolarisation infinis dans les cas 2 et 5, et nul dans le cas 6, alors qu'en lumière polarisée verticalement nous avons $\rho = \infty$ dans le cas 2.

Cette raie appartient au type de vibration B_{2g} et son tenseur d'intensité mesuré est le suivant :

$$T_{814 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 7 \\ 0 & 0 & 0 \\ 7 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

La raie 837 cm^{-1} possède des facteurs ρ infinis dans les deux premiers cas, et nul dans le cas 3, dans l'étude en lumière naturelle. Elle correspond à une oscillation B_{3g} , mais nous n'avons pu évaluer son intensité avec assez de précision.

- Ensemble E_{22} -

Cet ensemble correspond à la fréquence $\nu_{22} = 492 \text{ cm}^{-1}$, de type A_2 , trouvée en solution. Dans le monocristal, nous n'avons mis en évidence qu'une raie à 583 cm^{-1} dont les facteurs de dépolarisation sont infinis pour les cas 2 et 4 et nul pour le cas 3, dans l'étude en lumière naturelle. De plus, en lumière polarisée horizontalement, nous avons trouvé $\rho = \infty$ dans le cas 2 pour cette même raie qui appartient donc au type B_{3g} .

Aucune mesure d'intensité n'a été possible.

- Ensemble E_{23} -

Dans la solution de maléate acide de potassium, nous avons attribué la vibration de type A_2 trouvée à 245 cm^{-1} à une déformation du pseudo-cycle formé par l'ion.

L'ensemble correspondant E_{23} présente deux raies, l'une à 304 cm^{-1} , l'autre à 305 cm^{-1} .

La raie RAMAN 304 cm^{-1} présente, en lumière naturelle, des facteurs ρ égaux à l'infini dans les cas 1, 2 et 4, et nul dans le cas 3. En lumière polarisée horizontalement, nous avons $\rho = \infty$ dans le cas 2. Il s'agit donc d'une vibration B_{3g} . Nos mesures d'intensité nous ont permis de lui attribuer le tenseur expérimental suivant :

$$T_{304 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 9,5 \\ 0 & 9,5 & 0 \end{vmatrix}$$

La raie 305 cm^{-1} appartient au type B_{2g} , comme le confirment les facteurs de dépolarisation respectivement infinis dans les trois premiers cas, et nuls dans les cas 4 et 6.

Nous avons donné arbitrairement la valeur 10 au tenseur dérivé ϵ_{xz}^2 de cette raie :

$$T_{305 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 10 \\ 0 & 0 & 0 \\ 10 & 0 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_{11} -

Nous avons appelé ν_{11} l'oscillation fondamentale de l'ion *libre* trouvée par NAKAMOTO à 2920 cm^{-1} dans le spectre INFRA ROUGE et calculée théoriquement par ce même auteur à 2874 cm^{-1} . Cette vibration, de type B_2 , attribuée à la vibration de valence antisymétrique C - H n'apparaît pas dans le spectre RAMAN de la solution mais nous avons retrouvé dans le monocristal une raie de l'ensemble correspondant.

Cette raie (2866 cm^{-1}) présente un facteur de dépolarisation infini pour les cas 1, 2 et 4 étudiés en lumière naturelle, et appartient au type B_{3g} . Il nous a été impossible de chiffrer le tenseur d'intensité correspondant.

- Ensemble E_{12} -

La vibration ν_{12} de l'ion *libre*, attribuée à la vibration de valence antisymétrique ν_{as} ($O - H - O$), a été calculée théoriquement par NAKAMOTO (2008 cm^{-1}) mais nous n'avons pu retrouver cette vibration, ni par spectrophotométrie d'absorption infra-rouge, ni dans le spectre RAMAN de la solution.

L'ensemble E_{12} correspondant a pu cependant être mis en évidence dans le monocristal ; nous avons, en effet, observé deux raies de même fréquence 1715 cm^{-1} .

Dans l'étude en lumière naturelle, la première raie, possédant des facteurs de dépolarisation infinis pour les cas 2, 3 et 5, nuls pour les cas 4 et 6 appartient au type B_{2g} alors que la seconde présentant $\rho = \infty$ pour les cas 1, 2 et 4 est une oscillation B_{3g} .

Aucune de ces deux vibrations n'a été susceptible de fournir des mesures précises d'intensité ; aussi, nous ne donnons aucun tenseur.

- Ensemble E_{13} -

Cet ensemble correspond à la vibration de type B_2 , $\nu_{13} = 1577 \text{ cm}^{-1}$, présente dans le spectre RAMAN de la solution et due au couplage des vibrations de valence antisymétriques $\nu_{as}(C=O)$ et $\nu_{as}(C-O)$.

Dans les spectres du monocristal, nous observons deux raies à 1587 cm^{-1} et 1611 cm^{-1} .

La première présente en lumière naturelle des facteurs infinis pour les cas 2 et 5, et nul pour le cas 4. Cette vibration appartient au type B_{2g} mais sa faible intensité ne nous a pas permis de lui attribuer un tenseur chiffré.

La raie 1611 cm^{-1} (en lumière naturelle, $\rho = \infty$ pour les cas 2 et 4, et $\rho = 0$ pour le cas 5) est du type B_{3g} . Nos mesures, assez délicates pour cette raie, nous ont donné le tenseur suivant :

$$T_{1611 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_{14} -

La vibration fondamentale de l'ion libre ν_{14} , de type B_2 , présente en spectrophotométrie d'absorption à 1485 cm^{-1} et prévue par NAKAMOTO à 1492 cm^{-1} , n'est pas apparue dans le spectre RAMAN de la solution.

Les clichés du monocristal n'ont montré aucune raie de l'ensemble correspondant.

- Ensemble E_{15} -

Dans la solution, nous avons mis en évidence la vibration $\nu_{15} = 1328 \text{ cm}^{-1}$ qui relève de deux contributions sensiblement égales : vibration de déformation C - H et vibration de valence antisymétrique ν_{as} ($C = O$).

Dans l'ensemble correspondant du monocristal, nous n'avons mis en évidence que la fréquence 1385 cm^{-1} . Dans l'étude en lumière naturelle des cas 1, 2 et 4, le facteur de dépolarisation de cette raie est infini alors qu'il est nul pour le cas 3. En lumière polarisée horizontalement, $\rho = \infty$ pour le cas 2. Cette fréquence correspond donc à un type de vibration B_{3g} . Nos mesures nous ont permis d'attribuer à cette raie le tenseur suivant :

$$T_{1385 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \\ 0 & 3 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_{16} -

Nous avons trouvé un ensemble de deux raies : 1060 et 1143 cm^{-1} qui correspond à la fréquence fondamentale $\nu_{16} = 1078 \text{ cm}^{-1}$ trouvée dans la solution et résultant du couplage de la vibration de valence antisymétrique ν_{as} ($C = 0$) et de la vibration de déformation du pseudo-cycle formé par l'ion.

Dans l'étude en lumière naturelle, nous avons trouvé $\rho = \infty$ dans les cas 1 et 2 et $\rho = 0$ dans le cas 4 pour la raie 1060 cm^{-1} . Il s'agit donc d'une vibration du type B_{2g} . En ce qui concerne la raie 1143 cm^{-1} , les valeurs $\rho = \infty$ (cas 1) et $\rho = 0$ (cas 3) indiquent que cette oscillation appartient au type B_{3g} .

Ces attributions sont confirmées par les résultats obtenus en lumière polarisée.

- Ensemble E_{17} -

La vibration ν_{17} a été trouvée à 864 cm^{-1} par spectrophotométrie INFRA ROUGE et à 810 cm^{-1} dans le spectre RAMAN de la solution de maléate acide de potassium. NAKAMOTO a calculé la fréquence théorique de cette vibration qu'il évalue à 914 cm^{-1} . Les clichés relatifs au monocristal font apparaître une seule raie de l'ensemble correspondant. Cette raie (947 cm^{-1}) est du type B_{3g} car elle présente des valeurs $\rho = \infty$ dans le cas 2 et $\rho = 0$ dans le cas 3, en lumière naturelle, ainsi que $\rho = \infty$ dans le cas 2 en lumière polarisée horizontalement.

Son tenseur d'intensité est le suivant :

$$T_{947 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4 \\ 0 & 4 & 0 \end{vmatrix}$$

- Ensemble E_{18} -

Nous avons attribué la fréquence $\nu_{18} = 722 \text{ cm}^{-1}$ trouvée en solution à une vibration de déformation de la liaison $C=O$. Dans l'ensemble correspondant du monocristal, nous observons deux raies : l'une de type B_{2g} à 687 cm^{-1} , l'autre de type B_{3g} à 709 cm^{-1} . En lumière naturelle, ces deux raies présentent respectivement un facteur de dépolarisation infini dans les cas 1 et 3 pour la première et dans le cas 1 pour la seconde. Nous n'avons pu chiffrer leurs tenseurs d'intensité.

Ces attributions sont confirmées par les résultats obtenus en lumière polarisée.

- Ensemble E_{19} -

La vibration $\nu_{19} = 426 \text{ cm}^{-1}$ de l'ion libre a été attribuée à une vibration de déformation antisymétrique du pseudo-cycle formé par l'ion. Dans l'ensemble correspondant, deux fréquences 398 et 414 cm^{-1} ont été mises en évidence.

En lumière naturelle, la raie 398 cm^{-1} présente un facteur de dépolarisation infini dans le cas 1 et nul dans le cas 6. C'est une raie de type B_{2g} .

De même, la raie 414 cm^{-1} possède un facteur $\rho = \infty$ dans les cas 4 et 6. Nous avons pu chiffrer le tenseur d'intensité de cette raie de type B_{3g} .

$$T_{414 \text{ cm}^{-1}} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 7 \\ 0 & 7 & 0 \end{vmatrix}$$

C - I N T E R P R E T A T I O N D E S R E S U L T A T S -

Nous allons maintenant essayer d'interpréter les résultats expérimentaux précédemment exposés afin de compléter les recherches antérieures effectuées au moyen des différentes méthodes déjà citées : spectrophotométrie INFRA ROUGE, Spectres de diffraction X, diffraction des neutrons, résonance magnétique nucléaire.

DARLOW et COCHRAN (⁵), rappelons-le, ont étudié, au moyen des rayons X, le maléate acide de potassium. Ils ont montré que l'ion maléate acide était plan et possédait en outre un plan de symétrie perpendiculaire à la double liaison $C = C$, l'atome d'hydrogène étant placé à égale distance des deux atomes d'oxygène. Ces auteurs ont toutefois précisé que cette hypothèse n'était qu'une première approximation car il n'était pas exclu que, dans le cristal, l'ion maléate acide ne soit pas légèrement gauche. Le problème de la planéité de l'ion restait donc posé.

NAKAMOTO et ses collaborateurs (¹³) ont admis, dans leur étude par spectrophotométrie INFRA ROUGE menée parallèlement au calcul théorique des fréquences, une structure plane et de symétrie C_{2v} pour le maléate acide de potassium cristallisé. Ils ont fait toutefois, eux aussi, quelques réserves en signalant qu'à l'état cristallisé la symétrie de cet ion pouvait être abaissée pour donner soit le type C_2 , soit le type C_s .

Cependant, considérant le problème cristallographiquement, nous avons vu que, si nous admettons qu'à l'état libre l'ion maléate acide possède la symétrie C_{2v} , il est impossible qu'il conserve cette symétrie dans le cristal. En toute rigueur, il perd un plan de symétrie et son axe binaire : il doit avoir alors la symétrie C_s .

Cet abaissement de symétrie a pu être mis en évidence. En effet, à chaque vibration A_1 et B_1 de l'ion *libre* en solution doit correspondre, si l'ion possède la symétrie C_s dans le cristal, un ensemble de deux raies, l'une de type A_g , l'autre de type B_{1g} . De même, à chaque vibration A_2 et B_2 doit correspondre dans le cristal, toujours dans cette même hypothèse, un ensemble de deux raies, l'une de type B_{2g} , l'autre de type B_{3g} . Effectivement, c'est ce que nous trouvons en examinant nos divers clichés.

Il apparaît donc que l'ion maléate acide a perdu dans le cristal son caractère de planéité et que les restrictions de DARLOW et COCHRAN étaient parfaitement fondées, puisque confirmées par notre travail.

Nos résultats, nous conduisant à attribuer, sans le moindre doute, le type de symétrie C_s à l'ion maléate acide dans le cristal, impliquent, somme toute, la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire parfaitement symétrique.

VIBRATIONS EXTERNES DU MONOCRISTAL

A - ETUDE THEORIQUE -

A côté des fréquences communes aux ions du cristal et de la solution ("raies internes") qui viennent d'être étudiées dans le chapitre précédent, il existe dans les spectres des cristaux des fréquences plus basses que l'on ne retrouve d'ailleurs pas dans ceux des solutions. Elles sont dites "raies externes" et seraient dues à des oscillations de la maille, oscillations au cours desquelles tous les atomes d'un même groupement complexe exécuteraient un mouvement d'ensemble. Il s'agit donc des mouvements propres des ions ou des molécules supposées rigides. Ces mouvements peuvent se décomposer en pivotements autour des centres de gravité supposés fixes et en mouvements des centres de gravité.

I - PIVOTEMENTS -

Ce sont les changements d'orientation des ions autour des centres de gravité supposés fixes. Les ions exécutent alors des petits mouvements dans un champ de force invariable.

Les pivotements des ions, se produisant autour des axes de l'ellipsoïde des réfractivités, se classent parmi les mouvements propres du système infini des points qui forment l'ensemble du cristal.

L'équation de l'ellipsoïde des réfractivités au repos, rapportée à des axes fixes dans la maille, est :

$$Px^2 + Qy^2 + Rz^2 = 1$$

P, Q et R étant les réfractivités principales de la maille.

Les pivotements déforment et changent l'orientation de cet ellipsoïde dont l'équation rapportée au système d'axes fixes devient :

$$(P + A_{XX})x^2 + (Q + A_{YY})y^2 + (R + A_{ZZ})z^2 + 2 A_{XY}xy + \\ 2 A_{XZ}xz + 2 A_{YZ}yz = 1$$

Les termes A sont les composantes du tenseur symétrique reliant le champ électrique $\vec{E}$ et le moment induit $\vec{M}$ qui émet la raie RAMAN.

Pour les cristaux orthorhombiques, les oscillations de la maille se classent en symétriques et antisymétriques par rapport aux axes binaires.

Au cours d'une oscillation symétrique, qui conserve tous les éléments de symétrie, les axes de l'ellipsoïde d'un cristal orthorhombique n'ont pas changé de direction ; les termes transversaux ϵ_{ij} sont tous nuls.

CALCUL DES TENSEURS - METHODE GENERALE -

Pour les cristaux de la classe orthorhombique, on peut donc réunir les différents tenseurs en un seul tableau et réciproquement, ayant calculé les termes du tableau relatif à un pivotement quelconque d'une molécule, on peut décomposer ce tableau en tenseurs relatifs aux différents modes d'oscillation de la maille.

$\begin{vmatrix} X & 0 & 0 \\ 0 & X & 0 \\ 0 & 0 & X \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & X & 0 \\ X & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & X \\ 0 & 0 & 0 \\ X & 0 & 0 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & X \\ 0 & X & 0 \end{vmatrix}$
$S_1 S_2 S_3$	$S_3 A_1 A_2$	$S_2 A_1 A_3$	$S_1 A_2 A_3$

Les calculs se feront en 3 temps :

a) Calcul de tenseur (T) rapporté au trièdre des pivots (donc aux axes de la molécule $O_1 u$, $O_1 v$, $O_1 w$).

b) Calcul de tenseur (A) rapporté aux axes de symétrie OX , OY , OZ du cristal.

c) Décomposition de ce tenseur en tenseurs correspondant aux vibrations symétrique et antisymétrique par rapport aux axes binaires du cristal.

Cependant, pour calculer le tenseur (T), nous devons tenir compte de l'action des moments induits dans les molécules voisines par le champ extérieur. KASTLER et ROUSSET ont simplifié ce calcul en négligeant cette action.

a) Calcul du tenseur (T)

Le calcul de (T) est immédiat, si, comme l'ont fait KASTLER et ROUSSET (17), on remplace la molécule ou l'ion par son ellipsoïde des réfractivités et si l'on suppose que cet ellipsoïde pivote, sans se déformer, autour de chacun de ses axes. Soient O_1u , O_1v , O_1w les axes de l'ellipsoïde des réfractivités et n_1 , n_2 , n_3 les réfractivités principales. Si l'ellipsoïde pivote autour de O_1u avec la fréquence n et l'amplitude maximum a , si la vibration incidente de fréquence N est parallèle à O_1u , le moment induit de fréquence $N \pm n$ est nul. Par contre, si la vibration incidente est parallèle à O_1v le moment induit est parallèle à O_1w et son amplitude est égale à $a(n_2 - n_3)$.

De même, si la vibration est parallèle à O_1w , le moment induit est parallèle à O_1v et d'amplitude $a(n_2 - n_3)$. On en déduit alors les trois tenseurs (T) relatifs aux pivotements autour de O_1u , O_1v , O_1w et d'amplitude a , b , c .

Pivot O_{1u}

$$T_U = \begin{array}{c|ccc} & E_U & E_V & E_W \\ \hline M_U & - & - & - \\ M_V & - & - & a(n_2 - n_3) \\ M_W & - & a(n_2 - n_3) & - \end{array}$$

Pivot O_{1v}

$$T_V = \begin{array}{c|ccc} & E_U & E_V & E_W \\ \hline M_U & - & - & b(n_3 - n_1) \\ M_V & - & - & - \\ M_W & b(n_3 - n_1) & - & - \end{array}$$

Pivot O_{1w}

$$T_W = \begin{array}{c|ccc} & E_U & E_V & E_W \\ \hline M_U & - & c(n_1 - n_2) & - \\ M_V & c(n_1 - n_2) & - & - \\ M_W & - & - & - \end{array}$$

b) Calcul du tenseur (A) rapporté aux axes de symétrie
OX, OY, OZ du cristal

Connaissant le tenseur (T) relatif à la molécule et les
cosinus directeurs des pivots O_1u , O_1v , O_1w de la molécule aux axes OX,
OY, OZ de l'ellipsoïde des indices du cristal,

	OX	OY	OZ
O_1u	α_1	α_2	α_3
O_1v	β_1	β_2	β_3
O_1w	γ_1	γ_2	γ_3

on peut passer du tenseur (T) pour le pivotement autour d'un des pivots
de l'ion au tenseur (A) relatif au cristal.

$$M_X = \alpha_1 M_u + \beta_1 M_v + \gamma_1 M_w$$

$$M_Y = \alpha_2 M_u + \beta_2 M_v + \gamma_2 M_w$$

$$M_Z = \alpha_3 M_u + \beta_3 M_v + \gamma_3 M_w$$

$$E_u = \alpha_1 E_X + \alpha_2 E_Y + \alpha_3 E_Z$$

$$E_v = \beta_1 E_X + \beta_2 E_Y + \beta_3 E_Z$$

$$E_w = \gamma_1 E_X + \gamma_2 E_Y + \gamma_3 E_Z$$

$$\vec{u} = \alpha_1 \vec{X} + \alpha_2 \vec{Y} + \alpha_3 \vec{Z}$$

$$\vec{v} = \beta_1 \vec{X} + \beta_2 \vec{Y} + \beta_3 \vec{Z}$$

$$\vec{w} = \gamma_1 \vec{X} + \gamma_2 \vec{Y} + \gamma_3 \vec{Z}$$

- Pivotement autour de $O_1 u$ -

Nous avons :

$$M_U = 0$$

$$M_V = a(n_2 - n_3)E_W$$

$$M_W = a(n_2 - n_3)E_V$$

$$M_X = \beta_1 a(n_2 - n_3)E_W + \gamma_1 a(n_2 - n_3)E_V$$

$$M_Y = \beta_2 a(n_2 - n_3)E_W + \gamma_2 a(n_2 - n_3)E_V$$

$$M_Z = \beta_3 a(n_2 - n_3)E_W + \gamma_3 a(n_2 - n_3)E_V$$

$$M_X = a(n_2 - n_3) (\beta_1 \gamma_1 E_X + \beta_1 \gamma_2 E_Y + \beta_1 \gamma_3 E_Z + \gamma_1 \beta_1 E_X + \gamma_1 \beta_2 E_Y + \gamma_1 \beta_3 E_Z)$$

$$M_Y = a(n_2 - n_3) (\beta_2 \gamma_1 E_X + \beta_2 \gamma_2 E_Y + \beta_2 \gamma_3 E_Z + \gamma_2 \beta_1 E_X + \gamma_2 \beta_2 E_Y + \gamma_2 \beta_3 E_Z)$$

$$M_Z = a(n_2 - n_3) (\beta_3 \gamma_1 E_X + \beta_3 \gamma_2 E_Y + \beta_3 \gamma_3 E_Z + \gamma_3 \beta_1 E_X + \gamma_3 \beta_2 E_Y + \gamma_3 \beta_3 E_Z)$$

$$M_X = a(n_2 - n_3) \left(2 \beta_1 \gamma_1 E_X + (\beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2) E_Y + (\beta_1 \gamma_3 + \gamma_1 \beta_3) E_Z \right)$$

$$M_Y = a(n_2 - n_3) \left((\beta_2 \gamma_1 + \gamma_2 \beta_1) E_X + 2 \beta_2 \gamma_2 E_Y + (\beta_2 \gamma_3 + \gamma_2 \beta_3) E_Z \right)$$

$$M_Z = a(n_2 - n_3) \left((\beta_3 \gamma_1 + \gamma_3 \beta_1) E_X + (\beta_3 \gamma_2 + \gamma_3 \beta_2) E_Y + 2 \gamma_3 \beta_3 E_Z \right)$$

$$\begin{bmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{bmatrix} = a(n_2 - n_3) \begin{vmatrix} 2 \beta_1 \gamma_1 & \beta_1 \gamma_2 + \gamma_1 \beta_2 & \beta_1 \gamma_3 + \gamma_1 \beta_3 \\ \beta_2 \gamma_1 + \gamma_2 \beta_1 & 2 \beta_2 \gamma_2 & \beta_2 \gamma_3 + \gamma_2 \beta_3 \\ \beta_3 \gamma_1 + \gamma_3 \beta_1 & \beta_3 \gamma_2 + \gamma_3 \beta_2 & 2 \gamma_3 \beta_3 \end{vmatrix} \begin{bmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{bmatrix}$$

- Pivotement autour de $O_1 v$ -

Nous trouvons :

$$\begin{bmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{bmatrix} = b(n_3 - n_1) \begin{vmatrix} 2 \alpha_1 \gamma_1 & \alpha_1 \gamma_2 + \gamma_1 \alpha_2 & \alpha_1 \gamma_3 + \gamma_1 \alpha_3 \\ \alpha_2 \gamma_1 + \gamma_2 \alpha_1 & 2 \alpha_2 \gamma_2 & \alpha_2 \gamma_3 + \gamma_2 \alpha_3 \\ \alpha_1 \gamma_3 + \gamma_1 \alpha_3 & \alpha_2 \gamma_3 + \gamma_2 \alpha_3 & 2 \alpha_3 \gamma_3 \end{vmatrix} \begin{bmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{bmatrix}$$

- Pivotement autour de $O_1 x$ -

$$\begin{bmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{bmatrix} = c(n_2 - n_1) \begin{vmatrix} 2 \beta_1 \alpha_1 & \beta_1 \alpha_2 + \alpha_1 \beta_2 & \beta_1 \alpha_3 + \alpha_1 \beta_3 \\ \beta_1 \alpha_2 + \alpha_1 \beta_2 & 2 \beta_2 \alpha_2 & \beta_2 \alpha_3 + \alpha_2 \beta_3 \\ \beta_1 \alpha_3 + \alpha_1 \beta_3 & \beta_2 \alpha_3 + \alpha_2 \beta_3 & 2 \beta_3 \alpha_3 \end{vmatrix} \begin{bmatrix} E_X \\ E_Y \\ E_Z \end{bmatrix}$$

Dans le système OXYZ lié au cristal, nous avons donc mis en évidence les tenseurs reliant les composantes du moment induit $\vec{M}$ au champ excitateur $\vec{E}$ et ceci pour les pivotements autour des axes $O_1 u$, $O_1 v$, $O_1 w$ de l'ion. Les carrés de ces valeurs nous donnent les tenseurs d'intensité correspondants A_u , A_v , A_w .

c) Décomposition des tenseurs (A)

On dédouble le tenseur A_u par exemple, en deux tenseurs complémentaires U_s et U_A relatifs aux oscillations symétrique et antisymétrique de l'ensemble des ions par rapport aux axes binaires de la maille. A chacun d'eux est liée une fréquence RAMAN différente mais les fréquences correspondant à un même pivot sont relativement voisines.

II - MOUVEMENTS DES CENTRES DE GRAVITE -

Les ions ou molécules réduits à leur centre de gravité sont autant de points homologues d'un réseau complexe.

S'il n'y a qu'un ion ou une molécule par maille, le réseau parallélipipédique dont les noeuds sont les centres de gravité des ions ou des molécules est un réseau simple, unique, et les mouvements des centres de gravité se traduisent seulement par des ondes acoustiques modifiant fort peu la fréquence incidente. Si la maille renferme N ions ou molécules, le réseau complexe est formé de N réseaux simples de points congruents. Le dénombrement et le classement des vibrations des centres de gravité se fait en attribuant à chacun des ions ou molécules de la maille trois degrés de liberté seulement, ceux de son centre de gravité, le nombre des vibrations est égal à $3N - 3$, N étant le nombre d'ions ou de molécules de la maille. Cependant, dans le cas des cristaux organiques dont les mailles appartiennent le plus souvent, aux systèmes orthorhombique et monoclinique, il est rare que des raies externes soient attribuables à des mouvements de centre de gravité ; ce fait s'explique pourtant facilement car dans les cristaux organiques, les molécules sont plus ou moins indépendantes les unes des autres ; par conséquent, les variations des influences réciproques des molécules les unes sur les autres au cours des vibrations sont très faibles et, de ce fait, des vibrations bien que permises en effet RAMAN n'apparaissent pas dans les spectres des cristaux organiques.

B - APPLICATION AU MONOCRISTAL DE MALEATE ACIDE DE POTASSIUM

I - DENOMBREMENT ET REPARTITION -

Dans le tableau XV, nous avons rendu compte du dénombrement des oscillations fondamentales du monocristal de maléate acide de potassium avec leur répartition suivant les divers types de vibrations. La maille contenant 48 atomes, on doit prévoir 141 oscillations fondamentales dont 108 correspondent aux vibrations internes.

Les 33 vibrations externes dénombrées se répartissent en 18 actives en RAMAN et 15 en INFRA ROUGE, toutes attribuables aux pivotements et mouvements des centres de gravité des ions.

1°/ DENOMBREMENT DES PIVOTEMENTS

Chaque molécule peut pivoter selon ses 3 axes pour donner naissance à 3 vibrations. La maille possédant 4 molécules, nous aurons donc, par couplage, 12 vibrations correspondant aux pivotements.

Selon le type de mouvement des différents couplages par rapport au centre i de la maille, nous obtenons 6 vibrations actives en RAMAN (oscillations symétriques) et 6 vibrations actives en INFRA ROUGE (oscillations antisymétriques).

TABLEAU XV

TYPES	σ_x	σ_y	σ_z	ρ		C_s	C_i	RAMAN	I.R.	Total des vibrations	Vibrations internes	Vibrations externes
A_g	s	s	s	s		xy	xyz	ϵ_{jj}	I	19	14	5
A_u	a	a	a	a		z	xyz	I	I	17	13	4
B_{1g}	a	a	s	s		z	xyz	ϵ_{xy}	I	19	14	5
B_{1u}	s	s	a	a	ρ_z	xy	xyz	I	M_z	16	13	3
B_{2g}	a	s	a	s		xy	xyz	ϵ_{zx}	I	17	13	4
B_{2u}	s	a	s	a	ρ_y	z	xyz	I	M_y	18	14	4
B_{3g}	s	a	a	s		xy	xyz	ϵ_{yz}	I	17	13	4
B_{3u}	a	s	s	a	ρ_x	z	xyz	I	M_x	18	14	4
										141	108	33

En considérant à présent le plan σ_z , élément de symétrie commun à l'ion et à la maille, nous voyons que les vibrations d'ensemble de la maille se répartissent en deux groupes comprenant d'une part les types $s(\sigma_z)$ c'est-à-dire, A_g , B_{1g} , B_{2u} et B_{3u} , d'autre part les types $a(\sigma_z)$ c'est-à-dire A_u , B_{1u} , B_{2g} et B_{3g} .

Comme pour toutes les oscillations fondamentales du monocristal, les vibrations intéressant les pivotements et actives en RAMAN se séparent en ensemble A_g , B_{1g} d'une part, et B_{2g} , B_{3g} d'autre part.

L'intensité des différentes raies correspondantes et leur répartition dans les divers types dépendent étroitement de la position des ions dans la maille et sont donc liées au calcul des cosinus directeurs des pivots O_1u , O_1v , O_1w , de l'ion par rapport aux axes OX , OY , OZ de l'ellipsoïde des indices du cristal.

2°/ DENOMBREMENT DES MOUVEMENTS DES CENTRES DE GRAVITE

Le centre de gravité de chaque ion peut se déplacer suivant les 3 directions de l'espace. Les quatre anions peuvent donc exécuter 12 mouvements de même que les quatre cations K^+ . Les couplages anions-cations peuvent s'opérer en phase ou en opposition de phase. Nous avons donc 24 mouvements intéressant les mouvements des centres de gravité mais il est à noter que les trois translations T_x , T_y et T_z doivent être retranchées. Il reste donc $3N - 3$ soit 21 vibrations actives en RAMAN et en INFRA ROUGE, attribuables aux mouvements des centres de gravité. L'ensemble des vibrations externes présentant 18 vibrations actives en RAMAN et 6 d'entre elles étant dues aux pivotements de l'ion, on doit donc prévoir théoriquement $(18 - 6)$ vibrations externes intéressant les mouvements des centres de gravité et actives en RAMAN.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -

Sur les 18 vibrations actives en RAMAN prévues par la théorie, nous avons mis en évidence 16 raies RAMAN que nous avons attribuées aux vibrations externes du monocristal de maléate acide de potassium. Le tableau XVI donne les fréquences, les polarisations des raies du spectre dans les six cas d'étude en lumière naturelle et enfin leur répartition.

TABLEAU XVI

Fréquence (cm^{-1})	Polarisation						Types
	cas 1	cas 2	cas 3	cas 4	cas 5	cas 6	
60	∞	∞	0	-	-	∞	B_{3g}
63	∞	∞	∞	0	∞	0	B_{2g}
68	∞	∞	-	∞	0	∞	B_{3g}
71	∞	-	∞	0	-	-	B_{2g}
80	0	0	0	0	-	-	A_g
94	0	-	-	∞	∞	∞	B_{1g}
98	∞	∞	0	∞	-	-	B_{3g}
100	∞	-	∞	0	-	-	B_{2g}
115	0	0	-	0	-	0	A_g
126	-	-	-	-	∞	∞	B_{1g}
133	0	0	0	0	-	-	A_g
141	0	-	-	-	∞	∞	B_{1g}
149	∞	∞	0	-	-	-	B_{3g}
152	∞	-	∞	0	-	0	B_{2g}
162	0	0	-	-	∞	∞	B_{1g}
167	0	0	0	-	0	-	A_g

Les résultats obtenus en polarisant le faisceau incident dans certains cas d'orientation du monocristal confirment ces attributions et sont répertoriés dans le tableau XVII.

Nous avons également essayé de chiffrer les intensités relatives de ces différentes raies.

TABLEAU XVII

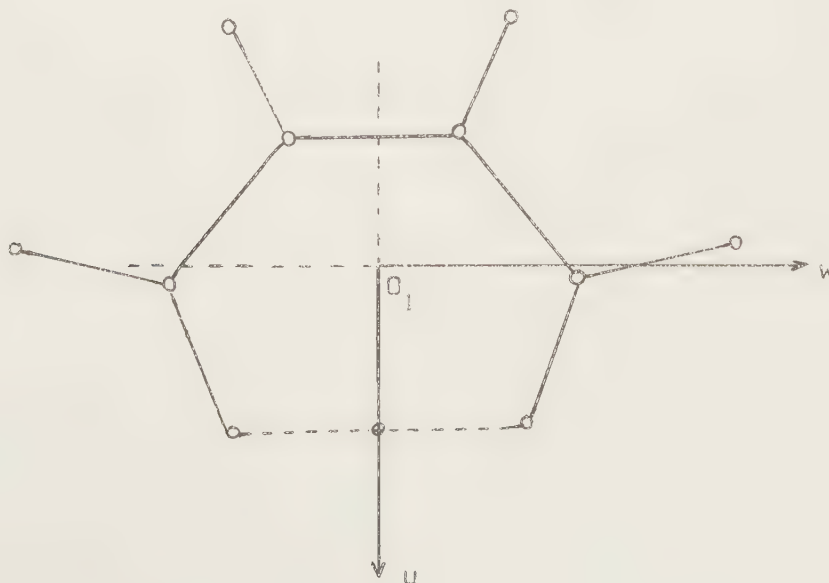
Fréquence (cm^{-1})	Polarisation						Inten- sité	Types
	Cas 1.V	Cas 2.H	Cas 2.V	Cas 5.V	Cas 6.H	Cas 6.V		
60	∞	∞	∞	∞	∞	∞	ff	B_{3g}
63	∞	∞	∞	∞	0	∞	ff	B_{2g}
68	∞	∞	∞	∞	∞	∞	f	B_{3g}
71	∞	∞	∞	∞	0	∞	f	B_{2g}
89	0	∞	0	0	∞	∞	F	A_g
94	∞	0	∞	∞	∞	∞	F	B_{1g}
98	∞	∞	∞	∞	∞	∞	F	B_{3g}
100	∞	∞	∞	∞	0	∞	FF	B_{2g}
115	0	∞	0	0	∞	0	M	A_g
126	∞	0	∞	∞	∞	∞	M	B_{1g}
133	0	∞	0	0	∞	0	FFF	A_g
141	∞	0	∞	∞	∞	∞	M	B_{1g}
149	∞	∞	∞	∞	∞	∞	FF	B_{3g}
152	∞	∞	∞	∞	0	∞	F	B_{2g}
162	∞	0	∞	∞	∞	∞	M	B_{1g}
167	0	∞	0	0	∞	0	M	A_g

III - ATTRIBUTIONS DES PIVOTEMENTS -

Nous avons vu, que les 6 vibrations intéressant les pivotements et actives en RAMAN constituant 3 ensembles ($A_g + B_{1g}$) ou ($B_{2g} + B_{3g}$), seul le calcul permettra de dénombrer la répartition des ensembles correspondant aux divers pivots puisque les tenseurs sont liés à la position de l'ion maléate acide dans la maille. Il convient donc en premier lieu de définir les 3 pivots de l'ion.

1°/ PIVOTS DE L'ION MALEATE ACIDE

Pour la détermination des pivots de l'ion maléate acide et par voie de conséquence de son centre de gravité, nous admettrons qu'en première approximation cet ion est plan avec deux moitiés symétriques l'une de l'autre par rapport au miroir plan normal au plan de l'ion et dont la trace sur ce dernier est constituée par la droite reliant le proton acide au milieu de la double liaison $C = C$. En raison de la symétrie de l'ion, son centre de gravité se trouve sur cette dernière droite qui constitue un des axes de l'ion et que nous désignerons par O_1u . Nous avons calculé la position de O_1 qui est situé à $1,217 \text{ \AA}$ du proton. L'axe O_1w est parallèle à la double liaison $C = C$ alors que le troisième pivot O_1v est normal au plan O_1uw .



2°/ CALCUL DES COSINUS DIRECTEURS DES PIVOTS $O_1 u, O_1 v,$
 $O_1 w$ DE L'ION AUX AXES OX, OY, OZ DE L'ELLIPSOÏDE DES INDICES
 DU CRISTAL

DARLOW et COCHRAN (5) ont donné pour équation de la
 trace du plan de l'anion maléate acide sur le plan OXY appartenant au
 trièdre cristallin $OXYZ$:

$$0,200 X + 0,2402 Y = 1$$

$$Y = 0,832 X + 4,16$$

θ = angle que fait la trace de l'ion HM^{∞}
 dans le plan OXY avec l'axe OX

$$\cos \theta = \left(\frac{1}{1 + \operatorname{tg}^2 \theta} \right)^{1/2}$$

$$\operatorname{tg} \theta = -0,8326$$

$$\operatorname{tg}^2 \theta = 0,6932$$

$$\cos \theta = (0,590597)^{1/2} = 0,7685$$

$$\sin \theta = \operatorname{tg} \theta \cdot \cos \theta$$

$$\sin \theta = -0,6398$$

$$\theta = (O_1 u, OX)$$

$$\alpha_1 = \cos(O_1 u, OX) = 0,7685$$

$$\alpha_2 = \cos(O_1 u, OY) = -\sin \theta = +0,6398$$

$$\alpha_3 = \cos(O_1 u, OZ) = 0$$

$$\beta_1 = \cos(O_1 v, OX) = -\sin \theta = +0,6398$$

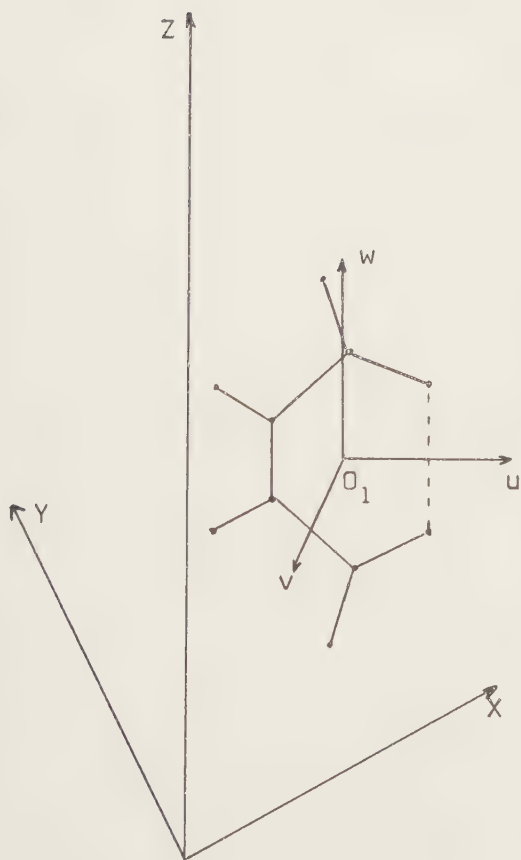
$$\beta_2 = \cos(O_1 v, OY) = -\cos \theta = -0,7685$$

$$\beta_3 = \cos(O_1 v, OZ) = 0$$

$$\gamma_1 = \cos(O_1 w, OX) = 0$$

$$\gamma_2 = \cos(O_1 w, OY) = 0$$

$$\gamma_3 = \cos(O_1 w, OZ) = 1$$



On connaît, grâce à l'étude aux rayons X, l'orientation des axes O_1u , O_1v , O_1w par rapport au trièdre OX , OY , OZ des axes ellipsoïdes des indices du cristal, soit :

	OX	OY	OZ
O_1u	0,7685	0,6398	0
O_1v	0,6398	-0,7685	0
O_1w	0	0	1

3°/ CALCUL DES TABLEAUX D'INTENSITE

En appliquant la méthode générale précédemment exposée, nous avons obtenu, pour les raies de pivotement autour de O_1u , O_1v , O_1w , les tableaux d'intensités suivants :

- Pivot O_1u -

$$A_u = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0,4093 \\ 0 & 0 & 0,5906 \\ 0,4093 & 0,5906 & 0 \end{vmatrix} (n_2 - n_3)^2 a^2$$

A ce tableau A_u correspondent les deux tableaux d'intensité complémentaires relatifs aux oscillations de type B_{2g} et de type B_{3g} .

$$U_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0,4093 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0,4093 & 0 & 0 \end{vmatrix} (n_2 - n_3)^2 a^2$$

$$U_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,5906 \\ 0 & 0,5906 & 0 \end{vmatrix} (n_2 - n_3)^2 a^2$$

- Pivot $O_1 v$ -

$$A_v = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0,5906 \\ 0 & 0 & 0,4093 \\ 0,5906 & 0,4093 & 0 \end{vmatrix} (n_1 - n_3)^2 b^2$$

A ce tableau correspondent les deux tableaux d'intensité complémentaires relatifs aux oscillations de type B_{2g} et de type B_{3g} .

$$V_1 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0,5906 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0,5906 & 0 & 0 \end{vmatrix} (n_1 - n_3)^2 b^2$$

$$V_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,4093 \\ 0 & 0,4093 & 0 \end{vmatrix} (n_1 - n_3)^2 b^2$$

- Pivot $O_1 w$ -

$$A_w = \begin{vmatrix} 0,9671 & 0,0329 & 0 \\ 0,0329 & 0,9671 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} (n_1 - n_2)^2 c^2$$

A ce tableau correspondent les deux tableaux relatifs aux oscillations de type A_g et de type B_{1g} .

$$W_1 = \begin{vmatrix} 0,9671 & 0 & 0 \\ 0 & 0,9671 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} (n_1 - n_2)^2 c^2$$

$$W_2 = \begin{vmatrix} 0 & 0,0329 & 0 \\ 0,0329 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} (n_1 - n_2)^2 c^2$$

Les 6 vibrations actives en RAMAN intéressant les pivotements sont donc réparties en 3 ensembles correspondant chacun à l'un des pivots $\Omega_u, \Omega_v, \Omega_w$.

$$\text{Pivot } \Omega_u : (B_{2g} + B_{3g})$$

$$\text{Pivot } \Omega_v : (B_{2g} + B_{3g})$$

$$\text{Pivot } \Omega_w : (A_g + B_{1g})$$

Les vibrations d'ensemble de la maille se répartissent, comme nous l'avons déjà indiqué, en deux groupes comprenant d'une part les types symétriques par rapport au plan σ_z c'est-à-dire $A_g, B_{1g}, B_{2u}, B_{3u}$, d'autre part les types antisymétriques par rapport au plan σ_z c'est-à-dire $A_u, B_{1u}, B_{2g}, B_{3g}$; il doit donc correspondre aux raies de pivotements actives en RAMAN, 6 vibrations complémentaires réparties également en 3 ensembles :

$$\text{Pivot } \Omega_u : (A_u + B_{1u})$$

$$\text{Pivot } \Omega_v : (A_u + B_{1u})$$

$$\text{Pivot } \Omega_w : (B_{2u} + B_{3u})$$

4°/ INTERPRETATION DES RESULTATS

Parmi les vibrations externes, il est généralement admis que les oscillations correspondant aux pivotements de la molécule ou de l'ion complexe autour de ses axes sont les plus intenses. En effet, les forces mises en jeu sont d'un tout autre ordre de grandeur que celles intervenant dans les mouvements des centres de gravité. L'attribution des vibrations intéressant les librations peut donc se faire sans la moindre ambiguïté.

A la lecture du tableau XVII rassemblant nos résultats expérimentaux, nous trouvons que les ensembles présentant les raies les plus intenses sont les suivants :

Ensemble A_g, B_{1g}	133 cm^{-1}	141 cm^{-1}
Ensemble B_{2g}, B_{3g}	152 cm^{-1}	149 cm^{-1}
Ensemble B_{2g}, B_{3g}	100 cm^{-1}	98 cm^{-1}

Nous attribuons ces trois ensembles aux pivotements autour des 3 axes de l'ion. Sans ambiguïté, l'ensemble A_g, B_{1g} constitué par les vibrations 133 - 141 cm^{-1} est attribuable au pivotement autour de O_w . Ce résultat trouve sa confirmation dans la comparaison des valeurs des tenseurs théoriques et des intensités des raies. La vibration 133 cm^{-1} est très forte alors que la raie 141 cm^{-1} a une intensité beaucoup plus faible. On peut donc attribuer à ces vibrations les tenseurs correspondant aux valeurs respectives 0,9671 et 0,0329 fournies par le calcul.

En ce qui concerne les deux ensembles $B_{2g} + B_{3g}$ relatifs aux pivotements autour de O_u et de O_v , les intensités relatives des raies (voir tableau XVII) comparées aux valeurs théoriques des tenseurs calculés nous autorisent à attribuer le premier ensemble $B_{2g} + B_{3g}$ (152 et

149 cm^{-1}) au pivotement autour de $O_1 u$; en effet, la raie B_{2g} trouvée à 152 cm^{-1} , bien que forte, présente une intensité moindre que la raie 149 cm^{-1} de type B_{3g} . Le second ensemble $B_{2g} + B_{3g}$ (100 et 98 cm^{-1}) traduit la libration de l'ion autour du pivot $O_1 v$; bien que ces deux raies soient toutes deux fortes, il est néanmoins évident que la première possède une intensité supérieure à celle de la deuxième, ce qui est en parfait accord avec le calcul théorique, les valeurs trouvées étant respectivement égales à $0,5906$ et $0,4093$.

IV - ATTRIBUTIONS DES MOUVEMENTS DES CENTRES DE GRAVITE -

1°/ REPARTITION

Le nombre des vibrations dues aux pivotements et leur répartition dans les différents types ont été déterminés précédemment. Il nous suffit de les retrancher du total des vibrations externes pour obtenir, dans chaque type, les vibrations intéressant les mouvements des centres de gravité.

Le tableau XVIII résume l'ensemble des résultats concernant le monocristal.

Les 21 vibrations intéressant les mouvements des centres de gravité se répartissent en 12 vibrations actives en RAMAN donnant naissance à 4 oscillations A_g , $4B_{1g}$, $2B_{2g}$, $2B_{3g}$ et 9 actives en INFRA ROUGE donnant naissance à 2 vibrations A_u , $1B_{1u}$, $3B_{2u}$ et $3B_{3u}$.

TABLEAU XVII

TYPES	σ_x	σ_y	σ_z	ρ	ρ_z	ρ_y	ρ_x	C_s	C_i	RAMAN	I.R.	Total des vibrations	Vibrations internes	Vibrations Pivotements	externes C. de G.
A_g	s	s	s	s				xy	xyz	ϵ_{JJ}	I	19	14	1	4
A_u	a	a	a	a				z	xyz	I	I	17	13	2	2
B_{1g}	a	a	s	s				xy	xyz	ϵ_{xy}	I	19	14	1	4
B_{1u}	s	s	a	a	T_z			z	xyz	I	M_z	16	13	2	2 - 1
B_{2g}	a	s	a	s				z	xyz	ϵ_{zx}	I	17	13	2	2
B_{2u}	s	a	s	a	T_y			xy	xyz	I	M_y	18	14	1	4 - 1
B_{3g}	s	a	a	s				z	xyz	ϵ_{yz}	I	17	13	2	2
B_{3u}	a	s	s	a	T_x			xy	xyz	I	M_x	18	14	1	4 - 1
												141	108	12	21

En outre, à l'examen de ce tableau, il apparaît que les vibrations propres des centres de gravité des ions se séparant en vibrations $a(\sigma_z)$ où les ions ont un seul degré de liberté suivant OZ et en vibrations $s(\sigma_z)$ où les ions peuvent vibrer dans une direction quelconque du plan XOY. Cependant, étant donnée la grande différence de structure existant dans le cristal entre les directions OX et OY, nous ferons l'hypothèse que la moitié de ces vibrations $s(\sigma_z)$ se font dans une direction très voisine de OX, l'autre moitié dans une direction très voisine de OY.

Nous avons essayé de représenter les différents ions de la maille en projetant les centres de gravité des anions ainsi que les cations sur le plan XOY ($z = 1/2$), O étant le centre de la maille.

Les 4 anions sont situés de part et d'autre du plan et leurs positions respectives ont été représentées par des arcs de cercle dont le côté convexe est tourné vers la position de l'ion par rapport au plan. Les centres de gravité de ces anions sont contenus dans des plans σ_z situés respectivement à $z = 1/4$ et $z = 3/4$.

Parmi les 4 cations K^+ , 2 sont dans le plan XOY alors que les deux autres sont situés de part et d'autre de ce plan à $z = 0$ et $z = 1$. Ils sont situés sur deux axes parallèles à OZ et nous avons donc pour les 4 cations deux projections sur le plan XOY.

Les cations K^+ situés dans le plan XOY sont représentés par des carrés alors que ceux situés dans les plans σ_z à $z = 0$ et $z = 1$ sont schématisés respectivement par des U droits et renversés.

2°/ SCHEMAS DE VIBRATION

Nous schématisons dans les figures 9, 10, 11 et 12 les déplacements relatifs des anions maléate acide et des cations K^+ dans les différents types de vibration du monocristal.

Pour chaque famille d'ions, nous avons donc obtenu 12 schémas différents. Suivant les considérations de symétrie, nous pouvons en déduire le type de la vibration correspondante ; si nous envisageons le couplage anions-cations, ce dernier peut s'opérer soit en phase, soit en opposition de phase. Nous avons alors 24 schémas de vibration différents mais nous devons retrancher les couplages en phase intéressant les vibrations $B_{3u}(X)$, $B_{2u}(Y)$, $B_{1u}(Z)$ qui ne sont autres que les translations de la maille suivant ses trois axes.

Nous retrouvons bien les mouvements correspondants aux 21 vibrations annoncées.

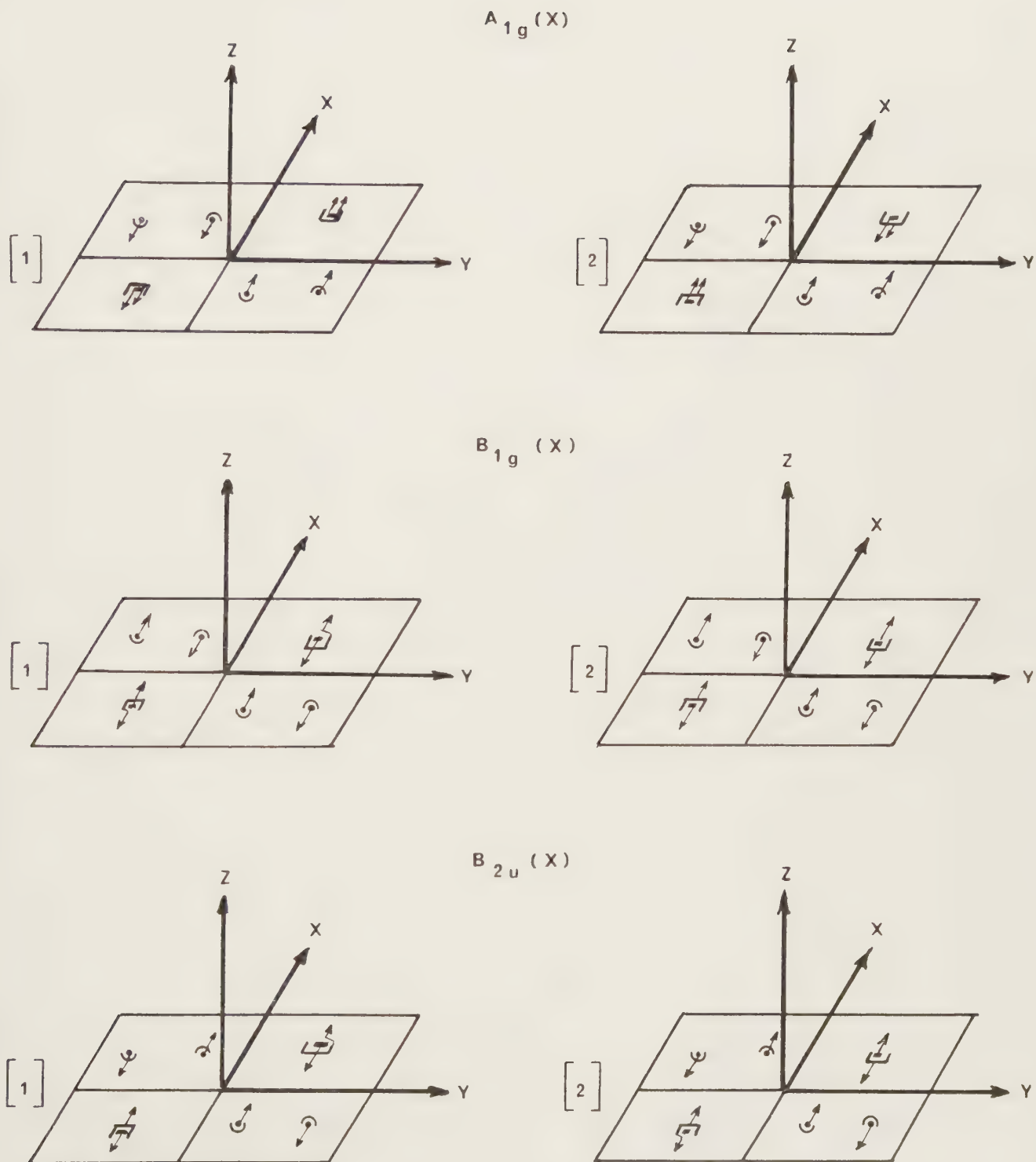
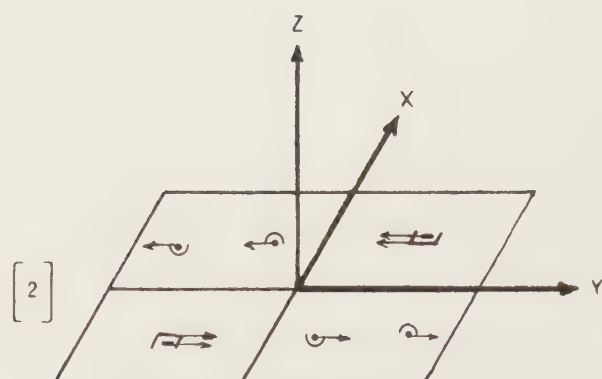
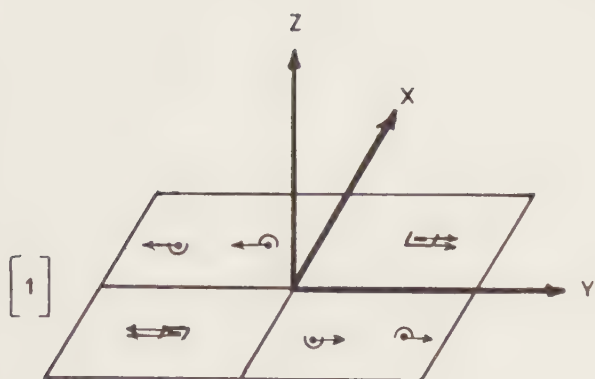
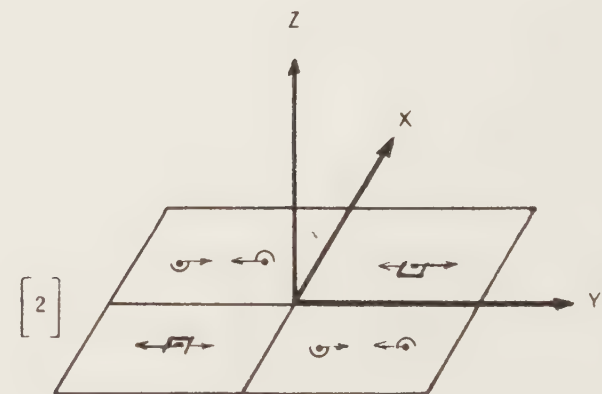
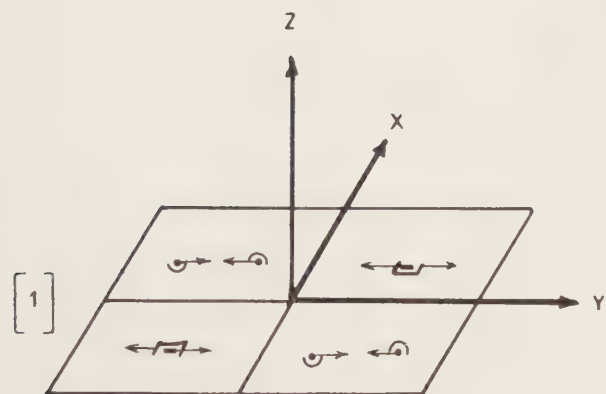


Fig. 9 — Mouvements des centres de gravité suivant OX.

$B_{1g}(Y)$



$A_{1g}(Y)$



$B_{3u}(Y)$

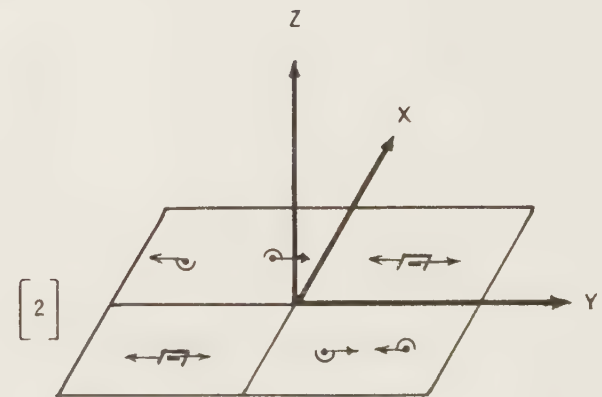
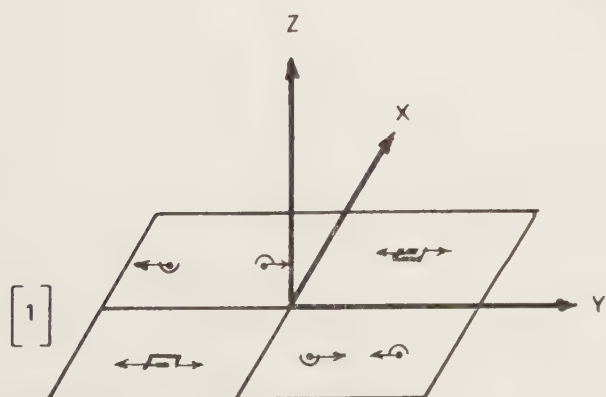


Fig. 10 — Mouvements des centres de gravité suivant OY.

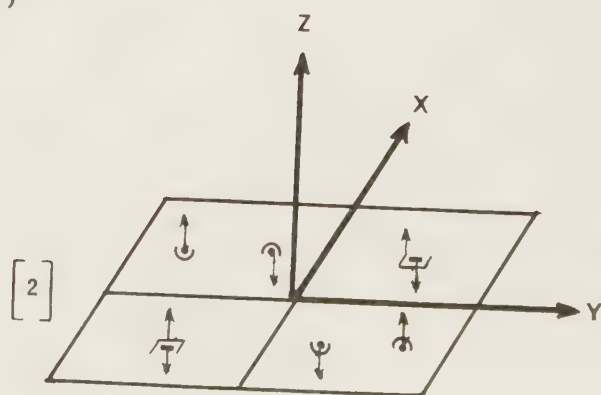
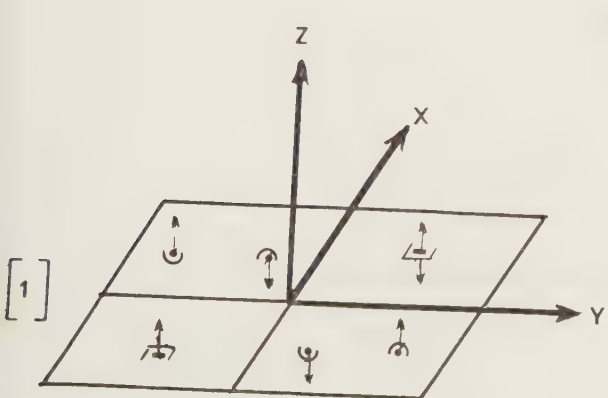
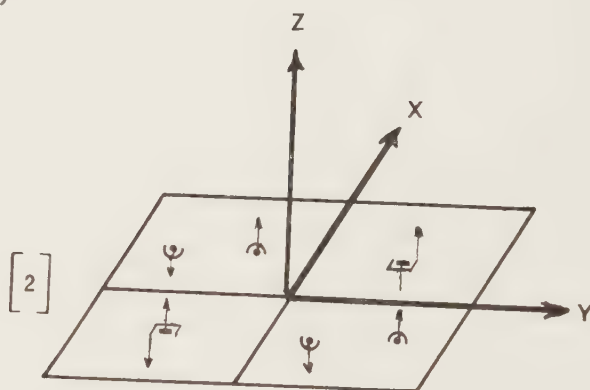
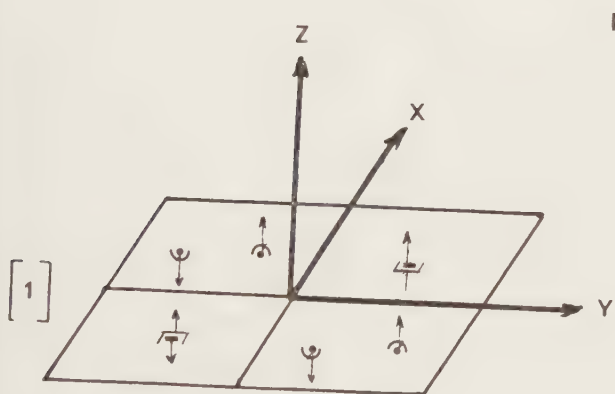
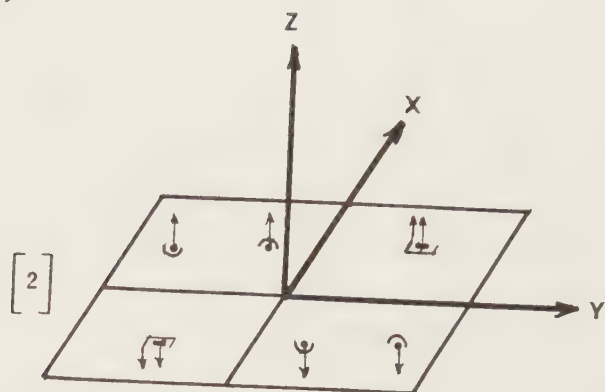
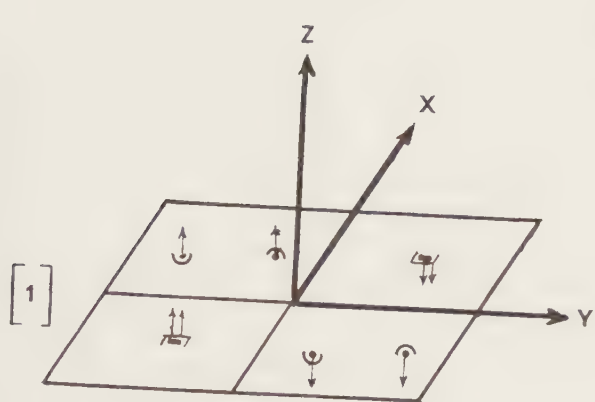


Fig. 11 — Mouvements des centres de gravité suivant OZ.

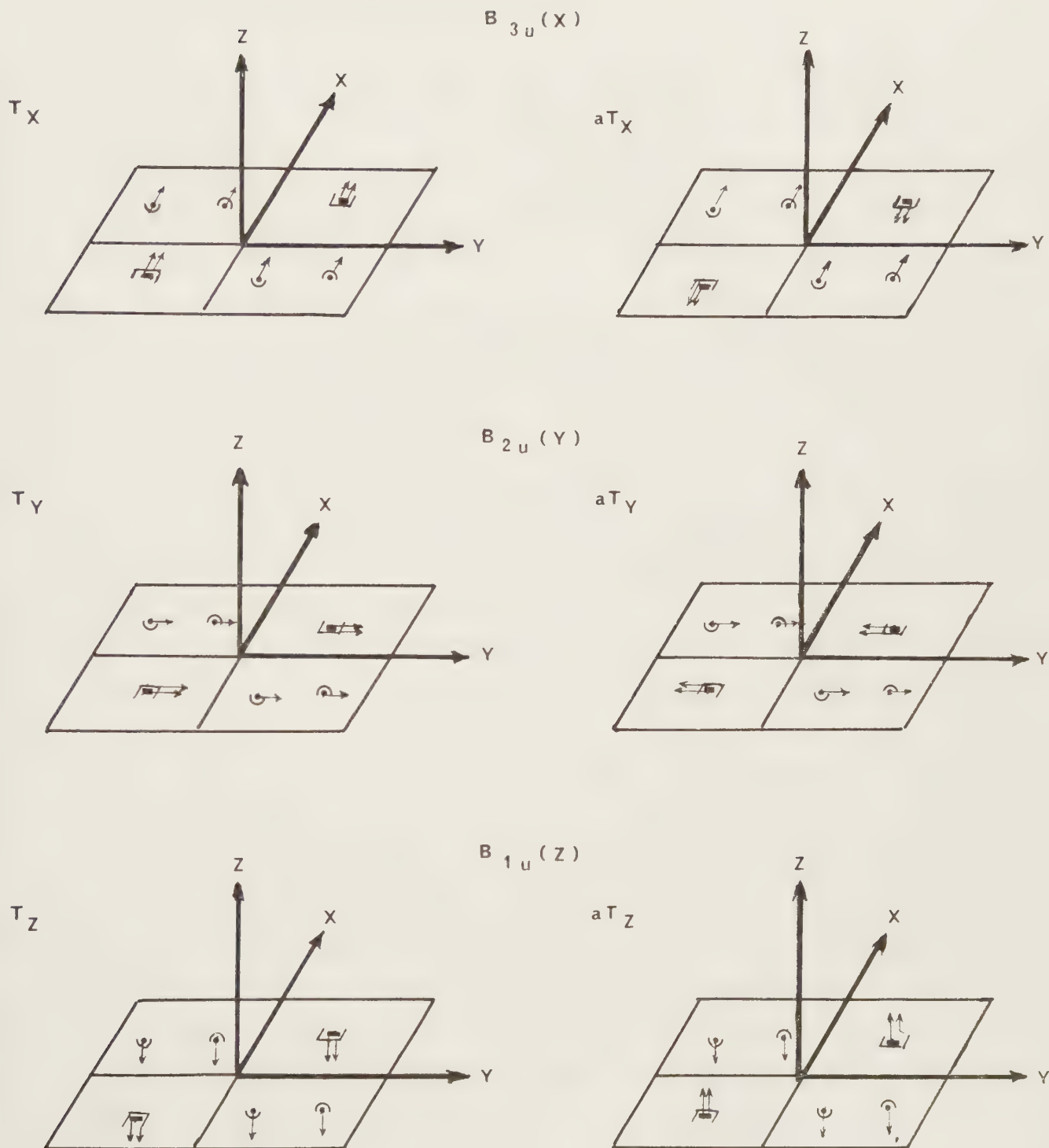


Fig. 12 — Translations et Antitranslations.

3°/ INTERPRETATIONS DES RESULTATS

Nous avons précédemment représenté les différentes vibrations des centres de gravité intéressant les deux catégories d'ions présents dans la maille en décomposant les mouvements selon les 3 axes du cristal. Nous ne retiendrons à présent que les oscillations actives en RAMAN qui correspondent aux types A_g , B_{1g} , B_{2g} et B_{3g} .

Les raies RAMAN produites par les vibrations des centres de gravité résultent uniquement des variations de polarisabilité induites dans chaque ion par les déplacements des ions voisins ; leur intensité n'est pas en général très grande.

Pour avoir une idée des grandeurs relatives des fréquences de ces vibrations, nous admettrons que, dans une vibration propre d'un cristal, les forces de rappel les plus intenses proviennent des forces de répulsion qui s'exercent entre ions voisins. La force de répulsion de deux ions prenant naissance dans une vibration est de la forme $f(r_0)dr$, r_0 étant la distance de deux ions dans la position d'équilibre.

A l'examen des mouvements relatifs des différentes couches d'anions maléate acide et de cations K^+ , nous pouvons penser que les forces de répulsion les plus importantes prennent naissance lorsque, dans les mouvements d'ensemble de couches voisines, les anions sont soumis à un déplacement opposé à celui des cations correspondants. Nous devons donc avoir, pour ces mouvements, les raies RAMAN de fréquences les plus élevées auxquelles nous attribuerons, en considérant les déplacements suivant les 3 axes de la maille, les schémas de vibration $A_g(X)(2)$, $B_{1g}(Y)(2)$, $B_{2g}(Z)(2)$ qui correspondront respectivement aux fréquences 167, 162 et 71 cm^{-1} .

A l'opposé et pour les mêmes raisons, les forces de répulsion sont les plus faibles lorsque les mouvements des couches voisines d'anions et de cations subissent des déplacements parallèles et de même sens. Il s'agit, en décomposant toujours les vibrations suivant les 3 axes OX, OY, OZ du cristal, des oscillations $A_g(X)(1)$, $B_{1g}(Y)(1)$, $B_{2g}(Z)(1)$ schématisées par ailleurs. Seule la fréquence 63 cm^{-1} peut être attribuée sans ambiguïté au schéma $B_{2g}(Z)(1)$, c'est-à-dire à la vibration en phase des couches anioniques et cationiques selon OZ.

Avec beaucoup de vraisemblance, la vibration A_g et la vibration B_{1g} qui n'ont pu être mises en évidence dans nos spectres paraissent devoir être attribuées aux oscillations $A_g(X)(1)$ et $B_{1g}(Y)(1)$ correspondant aux mouvements en phase des couches d'anions et de cations selon les directions respectives OX et OY. Il s'agit là des fréquences les plus basses probablement masquées par le fond continu de la radiation excitatrice. Cette hypothèse admise, deux raies demeurent en suspens pour chacun des types A_g , B_{1g} et B_{3g} . Nous allons essayer de proposer une attribution pour chacune de ces 6 fréquences.

- Vibrations $A_g(Y)(1)$ et (2) -

Ces vibrations intéressent les mouvements des différents ions de la maille suivant l'axe OY. Nous avons trouvé deux raies à 89 et 115 cm^{-1} . En examinant les schémas de ces deux vibrations, il apparaît très clairement que dans les mouvements intéressant des couches voisines d'ions, l'oscillation $A_g(Y)(2)$ fait apparaître un déplacement opposé entre l'anion et le cation situés du même côté du plan XOY et cet antagonisme de mouvement est conservé pour la seconde paire d'ions. Par contre, dans le cas $A_g(Y)(1)$, l'anion et le cation situés du même côté du plan XOY se déplacent en phase ; il en est de même pour la seconde paire d'ions. Il nous apparaît donc logique d'attribuer les fréquences 89 et 115 cm^{-1} aux schémas de vibration respectifs $A_g(Y)(1)$ et $A_g(Y)(2)$.

- Vibrations $B_{1g}(X)(1)$ et (2) -

Deux raies RAMAN ont été mises en évidence à 94 et 126 cm^{-1} . Le schéma correspondant à l'oscillation $B_{1g}(X)(2)$ traduit des mouvements en opposition de phase concernant les anions et les cations situés sur des couches voisines alors que, dans la vibration $B_{1g}(X)(1)$, les anions et les cations correspondants se déplacent en phase. Nous attribuerons donc la fréquence 94 cm^{-1} à cette dernière oscillation alors que la raie 126 cm^{-1} provient de la vibration $B_{1g}(X)(2)$.

- Vibrations $B_{3g}(Z)(1)$ et (2) -

Des arguments analogues à ceux qui viennent d'être exposés nous conduisent à attribuer les fréquences 60 et 68 cm^{-1} aux schémas respectifs $B_{3g}(Z)(1)$ et $B_{3g}(Z)(2)$.

V - CONCLUSION -

Les 33 vibrations externes prévues théoriquement se répartissent comme suit :

1°/ PIVOTEMENTS

Pivot O_u 1	1 vibration B_{2g}	152 cm^{-1}
	1 vibration B_{3g}	149 cm^{-1}
	1 vibration A_u	interdite en INFRA ROUGE
	1 vibration B_{1u}	active en INFRA ROUGE
Pivot O_v 1	1 vibration B_{2g}	100 cm^{-1}
	1 vibration B_{3g}	98 cm^{-1}
	1 vibration A_u	interdite en INFRA ROUGE
	1 vibration B_{1u}	active en INFRA ROUGE
Pivot O_w 1	1 vibration A_g	133 cm^{-1}
	1 vibration B_{1g}	141 cm^{-1}
	1 vibration B_{2u}	active en INFRA ROUGE
	1 vibration B_{3u}	active en INFRA ROUGE

2°/ MOUVEMENTS DES CENTRES DE GRAVITE

a) - Mouvements parallèles à OX -

Vibration $A_g(X)(1)$: n'a pu être mise en évidence

Vibration $A_g(X)(2)$: 167 cm^{-1}

Vibration $B_{1g}(X)(1)$: 94 cm^{-1}

Vibration $B_{1g}(X)(2)$: 126 cm^{-1}

Vibration $B_{2u}(X)(1)$: active en INFRA ROUGE

Vibration $B_{2u}(X)(2)$: active en INFRA ROUGE.

b) - Mouvements parallèles à OY -

Vibration $A_g(Y)(1)$: 89 cm^{-1}

Vibration $A_g(Y)(2)$: 115 cm^{-1}

Vibration $B_{1g}(Y)(1)$: n'a pu être mise en évidence

Vibration $B_{1g}(Y)(2)$: 162 cm^{-1}

Vibration $B_{3u}(Y)(1)$: active en INFRA ROUGE

Vibration $B_{3u}(Y)(2)$: active en INFRA ROUGE.

c) - Mouvements parallèles à OZ -

Vibration $B_{2g}(Z)(1)$	:	63 cm^{-1}
Vibration $B_{2g}(Z)(2)$	:	71 cm^{-1}
Vibration $B_{3g}(Z)(1)$	:	60 cm^{-1}
Vibration $B_{3g}(Z)(2)$	:	68 cm^{-1}
Vibration $A_u(Z)(1)$	:	interdite en INFRA ROUGE
Vibration $A_u(Z)(2)$	:	interdite en INFRA ROUGE.

d) - Translations et antitranslations -

Ces mouvements correspondent à des vibrations B_{3u} , B_{2u} , et B_{1u} actives en INFRA ROUGE. Seules les antitranslations appartiennent aux mouvements des centres de gravité ; les déplacements de tous les anions ont lieu dans le même sens mais en opposition à ceux des cations. Les translations étant dues à des déplacements en phase de l'ensemble de tous les ions n'appartiennent pas aux mouvements des centres de gravité.

C O N C L U S I O N S

Si de très nombreuses techniques ont été employées pour étudier la structure du maléate acide de potassium, les conclusions apportées par ces recherches, bien que, pour la plupart, concordantes, n'ont pu toutefois lever certaines indéterminations. En particulier, le problème de la liaison hydrogène intramoléculaire symétrique a été soulevé, mais, jusqu'à présent, aucun travail n'a pu déterminer avec certitude si le proton acide était effectivement ou seulement statistiquement centré. D'autre part, les travaux antérieurs sur le spectre RAMAN de ce composé sont peu nombreux et très incomplets. Il nous a paru dès lors très intéressant d'entreprendre une étude approfondie du spectre RAMAN du maléate acide de potassium, en solution et à l'état cristallisé, pour essayer de compléter les résultats antérieurs, en particulier ceux intéressant l'attribution des fréquences, et préciser la structure de ce composé.

Les première et deuxième parties de notre travail ont été respectivement consacrées, d'une part à l'analyse des différents travaux antérieurs et notamment ceux obtenus par diffraction des rayons X, d'autre part à l'étude du maléate acide de potassium en solution aqueuse par spectrographie RAMAN. La mesure des intensités relatives et de l'état de polarisation des raies RAMAN, ainsi que l'analyse des résultats obtenus

précédemment en spectrophotométrie INFRA ROUGE, nous ont permis d'identifier les fréquences fondamentales et de préciser qu'à l'état "libre" l'ion maléate acide est plan et possède la symétrie C_{2v} .

En outre, l'attribution des fréquences, pour les différentes raies RAMAN observées, a été faite à la lumière des calculs théoriques effectués par NAKAMOTO. Des divergences importantes avec les attributions faites par cet auteur portent essentiellement sur les points suivants :

- La vibration symétrique $\nu_s(C-H)$ donne naissance à une raie RAMAN polarisée à 3054 cm^{-1} et non dans la région 2800 cm^{-1} comme signalée par NAKAMOTO.

- La raie RAMAN polarisée, trouvée à 1701 cm^{-1} dans nos spectres, serait due, selon NAKAMOTO, à la contribution exclusive de l'oscillation de déformation symétrique $\delta_s(O-H-O)$. Nous pensons que ce mode de vibration est très certainement couplé à une contribution de la vibration de valence symétrique $\nu_s(C=O)$ que nous trouvons d'ailleurs dans la raie RAMAN, de type A_1 , située à 1625 cm^{-1} . La vibration de valence symétrique $\nu_s(C=O)$ intervient donc dans deux oscillations symétriques de l'ion, ce qui est conforme au comportement physico-chimique différent des deux groupements carbonyle de l'ion maléate acide en solution aqueuse. Cette dualité ne pouvait, en aucune façon, être mise en évidence par le calcul de NAKAMOTO qui, a priori, admettait l'équivalence parfaite des deux groupements $C=O$ pour l'évaluation des éléments de la matrice G , en utilisant les paramètres moléculaires fournis par les résultats de diffraction X. Cette attribution de la fréquence 1701 cm^{-1} a d'ailleurs été confirmée par l'analyse des spectres RAMAN obtenus sur une solution de maléate acide de potassium dans l'eau lourde.

- La bande d'absorption trouvée à 695 cm^{-1} ne peut pas être attribuée à la vibration symétrique ν_8 comme le préconisait NAKAMOTO. La valeur très élevée ($\rho = 0,90$) du facteur de dépolarisation de la raie RAMAN correspondante (722 cm^{-1}) nous permet d'attribuer cette fréquence à la vibration antisymétrique ν_{18} , de type B_2 .

Enfin, la plupart des fréquences intéressant les vibrations A_2 et B_1 , non étudiées jusqu'ici, a pu être attribuée.

La troisième partie de notre travail a eu pour but de préciser, d'une part la symétrie propre de l'ion maléate acide dans le cristal, d'autre part le caractère symétrique de la liaison hydrogène intramoléculaire. Pour cela, nous avons obtenu un monocristal de maléate acide de potassium et, après l'avoir taillé parallèlement aux 3 axes de l'ellipsoïde des réfractivités, nous avons déterminé les spectres RAMAN dans les six cas d'orientation prévus par la théorie pour les cristaux biaxes. Les ensembles correspondant aux différentes fréquences de l'ion libre ont été mis en évidence et successivement étudiés. En outre, la mesure des facteurs de dépolarisation des raies constituant ces ensembles nous a permis de préciser leur type de symétrie. Nous nous sommes alors attachés à déterminer, avec la plus grande précision possible, les intensités relatives de ces fréquences, afin de pouvoir attribuer à chacune d'elles un tenseur d'intensité ; les valeurs des termes de ces tenseurs ont traduit significativement le mouvement de l'ellipsoïde des réfractivités au cours de l'oscillation correspondante. Une étude complémentaire, en lumière incidente polarisée, nous a d'ailleurs permis de confirmer les résultats obtenus en lumière naturelle.

Dès lors, nous avons pu conclure que, dans le cristal, l'ion maléate acide ne peut conserver en toute rigueur la symétrie C_{2v} qu'il possédait à l'état libre et les résultats obtenus nous ont permis d'affirmer que, dans le cristal, l'ion maléate a la symétrie C_s et qu'il a perdu

son caractère de planéité, contrairement aux conclusions élaborées par DARLOW et COCHRAN dans leur étude de ce composé par diffraction X. En effet, ces auteurs avaient admis qu'à l'état cristallisé l'ion maléate acide était plan ; en fait, ils estimaient qu'il s'agissait d'une approximation, certes valable, mais pourtant insuffisamment significative. Ces restrictions étaient donc parfaitement fondées puisque nos résultats confirment la non planéité de l'ion dans le cristal. En outre, le fait que l'ion dans le cristal possède la symétrie C_s nous autorise à conclure que la liaison hydrogène intramoléculaire est, comme en solution, effectivement symétrique dans le cristal.

Dans la quatrième partie de notre travail, nous avons porté notre attention sur les vibrations externes du maléate acide de potassium cristallisé, en lumière naturelle et en lumière polarisée. Les mesures d'intensité nous ont permis de séparer, sans la moindre ambiguïté, les raies RAMAN attribuables aux pivotements de l'ion maléate acide et celles correspondant aux mouvements des centres de gravité des divers ions de la maille.

Après avoir proposé un tenseur expérimental d'intensité pour chacune des raies RAMAN de pivotement, nous avons calculé les tenseurs d'intensité théorique pour les trois pivots possibles de l'ion et avons pu attribuer à chacune de ces fréquences un type de mouvement autour d'un pivot.

Les raies RAMAN correspondant aux mouvements des centres de gravité traduisent uniquement les variations de polarisabilité induites dans chaque ion par les déplacements des ions voisins. Malgré leur faible intensité, nous avons mis en évidence dans nos clichés 10 raies sur les 12 prévues par la théorie. Pour attribuer ces fréquences aux mouvements de translation des centres de gravité des ions maléate acide et des ions K^+ présents dans la maille, parallèlement aux trois axes du cris-

tal, nous avons admis, pour avoir une idée des grandeurs relatives des fréquences de ces vibrations, que, dans une vibration propre d'un cristal, les forces de rappel les plus intenses proviennent des forces de répulsion qui s'exercent entre ions voisins.

En outre, compte tenu des types des vibrations expérimentales, nous avons pu proposer les attributions suivantes : les fréquences 94, 126 et 167 cm^{-1} traduisent les mouvements des centres de gravité parallèles à l'axe OX du cristal alors que les raies 89, 115 et 162 cm^{-1} d'une part, 60, 63, 68 et 171 cm^{-1} d'autre part, correspondent à des mouvements des centres de gravité parallèles respectivement aux axes OY et OZ du cristal. Nous avons pu également préciser que, dans nos spectres, seule la raie 63 cm^{-1} est attribuable sans ambiguïté aux déplacements en phase des anions et cations de couches voisines dans la direction parallèle à l'axe OZ ; les autres fréquences signalées correspondent toutes à des déplacements des ions en opposition de phase suivant les trois axes du cristal.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - DUVAL, LECOMTE et DELAY - Bull. Soc. Chim., (1944), 11 , 180.
- (2) - CARDWELL, DUNITZ et ORGEL - J. chem. Soc., (1953), 3740.
- (3) - HADZI et NOVAK - Spectrochim. Acta, (1962), 18 , 1059.
- (4) - PETERSON et LEVY - J. chem. Phys., (1958), 29 , 948.
- (5) - DARLOW et COCHRAN - Acta crystallogr., (1961), 14 , 1250.
- (6) - DARLOW - Acta crystallogr., (1961), 14 , 1257.
- (7) - CABANNES - Ann. Phys., (1932), 18 , 285.
- (8) - MATHIEU J.P. - Spectres de vibration et Symétrie. Hermann édit.,
Paris, 1945.
- (9) - EDSALL et WILSON - J. chem. Phys., (1938), 6 , 124.
- (10) - RANK et KAGARISE - J. O. S. A., (1950), 40 , 89.
- (11) - FLETT - J. chem. Soc., (1951), 962.
- (12) - HARGREAVES et STEVINSON - Spectrochim. Acta, (1965), 21 , 1681.
- (13) - NAKAMOTO, SARMA et BEHNKE - J. chem. Phys., (1965), 42 , 1662.
- (14) - HARRAND et FEGLY - J. Chim. phys., (1967), 64 , 991.
- (15) - MIRONE et CHIORBOLI - Spectrochim. Acta, (1962), 18 , 1425.
- (16) - PLACZECK - Z. Phys., (1931), 70 , 84.
- (17) - KASTLER et ROUSSET - J. Phys. Rad., (1941), 2 , 49.

TABLE DES MATIERES

I N T R O D U C T I O N

1.

PREMIERE PARTIE

RAPPELS THEORIQUES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - RAPPELS THEORIQUES -	10.
I - THEORIE QUANTIQUE -	10.
II - THEORIE CLASSIQUE -	12.
B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES	16.
I - SOURCES DE LUMIERE - FILTRES -	16.
II - SPECTROGRAPHE -	18.
III - MONTAGES SOLUTIONS -	20.
IV - MONTAGE MONOCRISTAL -	23.
V - MESURE DES LONGUEURS D'ONDE ET DES INTENSITES -	25

DEUXIEME PARTIE

ETUDE DE L'ION MALEATE ACIDE EN SOLUTION

A - RESULTATS ANTERIEURS -	34.
B - RESULTATS PERSONNELS -	40.
I - FREQUENCES FONDAMENTALES -	40.
II - SYMETRIE DE L'ION MALEATE ACIDE LIBRE -	42.
III - ATTRIBUTIONS DE FREQUENCES -	49.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DU MALEATE ACIDE DE POTASSIUM CRISTALLISE

VIBRATIONS INTERNES DU MONOCRISTAL

A - ETUDE THEORIQUE -	60.
I - DENOMBREMENT DES OSCILLATIONS FONDAMENTALES -	60.
II - DIVERS TYPES DE VIBRATIONS -	61.
III - ETUDE THEORIQUE DES DIVERS CAS D'OBSERVATION DU MONOCRISTAL -	68.
B - ETUDE EXPERIMENTALE -	76.
I - RESULTATS -	76.
II - ETUDE PARTICULIERE DES ENSEMBLES -	81.
C - INTERPRETATION DES RESULTATS -	103.

VIBRATIONS EXTERNES DU MONOCRISTAL

A - ETUDE THEORIQUE -	105.
I - PIVOTEMENTS -	106.
II - MOUVEMENTS DES CENTRES DE GRAVITE -	113.
B - APPLICATION AU MONOCRISTAL DE MALEATE ACIDE DE POTASSIUM	
I - DENOMBREMENT ET REPARTITION -	114.
II - RESULTATS EXPERIMENTAUX -	117.
III - ATTRIBUTION DES PIVOTEMENTS -	119.
IV - ATTRIBUTION DES CENTRES DE GRAVITE -	125.
V - CONCLUSION -	136.

CONCLUSIONS	139.
-------------	------

BIBLIOGRAPHIE	144.
---------------	------

DEUXIEME THESE

LES PHENOMENES D'EXTINCTION
EN PHOTOLUMINESCENCE CRISTALLINE

Vu et permis d'imprimer
MONTPELLIER, le

*Le Recteur de l'Académie
de MONTPELLIER,*

M. GUYARD

Vu et approuvé
MONTPELLIER, le

*Le Doyen de la Faculté
des Sciences,*

A. CASADEVALL

